



HAL
open science

Séparateurs macroporeux innovants à base de poly(fluorure de vinylidène) pour supercondensateurs

Duygu Karabelli

► **To cite this version:**

Duygu Karabelli. Séparateurs macroporeux innovants à base de poly(fluorure de vinylidène) pour supercondensateurs. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI035 . tel-00680737

HAL Id: tel-00680737

<https://theses.hal.science/tel-00680737>

Submitted on 20 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Duygu KARABELLI

Thèse dirigée par **Jean-Yves SANCHEZ** et
codirigée par **Jean-Claude LEPRETRE**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'École Doctorale « *Ingénierie - Matériaux, Mécanique,
Energétique, Environnement, Procédés, Production* »

SEPARATEURS MACROPOREUX INNOVANTS A BASE DE POLY(FLUORURE DE VINYLIDENE) (PVdF) POUR SUPERCONDENSATEURS

Thèse soutenue publiquement le « **08 Juillet 2011** »,
devant le jury composé de :

M^{me}. Nadia EL KISSI

DR CNRS, UMR 5520

Président

M. Dominique LANGEVIN

CR CNRS, UMR 6270,

Rapporteur

M. Daniel LEMORDANT

Prof., Université de Tours,

Rapporteur

M. Olgun GÜVEN

Prof., Hacettepe University,

Examineur

M. Philippe AZAIS

Dr., Batscap,

Examineur

M, Jean-Yves SANCHEZ

Prof., Grenoble INP,

Directeur de thèse

M, Jean-Claude LEPRETRE

Prof., UJF,

Co-directeur de thèse



Abstract

In recent years a strong interest has been devoted to supercapacitor technology. However, while great attention has been paid to electrodes, electrolytes and gel polymer electrolytes, only few reports have been dedicated to macroporous separators. Hereby, in the frame of project SEPBATT/DURAMAT, macroporous poly(vinylidene fluoride) (PVdF) based separators were prepared by phase inversion technique for applications of supercapacitors. Their mechanical properties are relatively lower than those of commercial membranes nevertheless such membranes exhibit good thermal stability. Whereas commercial cellulose based separators filled with tetraethyl ammonium tetrafluoroborate + CH₃CN electrolyte show 10 mS/cm (at 25°C), our PVdF macroporous separators exhibit significantly higher conductivity (18 mS/cm) under the same conditions.

This study was completed with application of reinforcement techniques (addition of composites, crosslinking by irradiation) on to previously prepared membranes in order to increase their mechanical strength. Reinforced membranes showed good high mechanical strength whereas the ionic conductivity is almost maintained (15mS/cm).

Key words: PVdF, phase inversion, supercapacitor, macroporous membranes, composite membranes, gamma irradiation

Résumé

La technologie supercondensateur a fait l'objet d'un grand intérêt ces dernières années. Cependant, tandis qu'une grande attention a été donnée aux électrodes, aux électrolytes et aux électrolytes de polymère gélifiée, peu d'études ont été centrées sur l'amélioration des séparateurs macroporeux. Dans le cadre du projet SEPBATT/DURAMAT, les séparateurs macroporeux à base de poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) ont été préparés par inversion de phase, pour les supercondensateurs. Nos membranes présentent également une bonne stabilité thermique, en revanche leurs propriétés mécaniques sont significativement plus faibles que celles des membranes commerciales. De plus le séparateur PVdF de porosité 80% rempli par l'électrolyte à base d'AN atteint, à 25°C, 18mS/cm, tandis que dans les mêmes conditions mais avec le séparateur commercial en cellulose, la conductivité n'atteint que 10 mS/cm.

Ce travail a été complété par l'étude de techniques de renforcement (addition de composites, réticulation par l'irradiation) appliquées aux membranes précédemment préparées, pour augmenter leur tenue mécanique. Ces membranes ont montré un renforcement des propriétés mécaniques sans nuire aux propriétés de conduction ionique (15 mS/cm).

Mot clés : PVdF, inversion de phase, supercondensateur, membranes macroporeuses, membranes composites, irradiation gamma

REMERCIEMENTS

Un travail de thèse est un travail collectif donc je souhaite adresser mes remerciements aux personnes suivantes :

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), dirigé par Monsieur Eric Vieil puis par Monsieur Ricardo Nogueira que je remercie pour leur accueil.

Je remercie en premier lieu et profondément mon directeur de thèse Jean-Yves Sanchez, pour ses suggestions avisées qui ont permis la réalisation effective de ce travail. Il m'a apporté beaucoup de connaissances et conseils dans le domaine des énergies renouvelables.

J'adresse également mes remerciements à mon co-directeur Jean-Claude Leprêtre pour son suivi efficace et régulier dans le cadre de mes travaux ainsi que pour sa disponibilité y compris pour les sujets non-scientifiques.

Je remercie les membres du projet SEPBATT pour les échanges scientifiques.

J'exprime mes sincères remerciements à Fannie Alloin et Cristina Iojoiu pour leurs remarques importantes et suggestions intéressantes ainsi que leurs encouragements.

Je voudrais également remercier les personnes ayant réalisé et participé à certaines études présentées dans ce mémoire : Laure Cointeaux pour les spectres RMN, Nicolas Sergent et Noël Rosman pour la spectroscopie Raman et Yannick Molmeret pour les mesures de rhéologie.

J'ai également une pensée pour Denise Foscallo, qui est retraitée maintenant, pour m'avoir donné des connaissances sur les appareils du laboratoire, et surtout pour sa bonne humeur.

D'être à l'étranger n'est pas toujours facile mais grâce à mes amis, j'ai passé 4 ans très agréables à Grenoble et au LEPMI : Michaël (mon collègue du bureau mais également un frère plus qu'un ami), Isabel (une des mes meilleures amies), Maël, Renaud, Nico, Luca, Houssein, Priew, Rakhi, Marco, Omar, Bernadette, Emeline, Laure, Phung. Qu'ils trouvent ici mes remerciements pour leur amitié et leur aide quand j'en ai eu besoin.

Je remercie également mes amis en dehors du laboratoire : Anna, Mouna, Lionel et Karine.

Enfin, un grand merci à ma famille, surtout à ma mère...Elle m'a motivé passionnément pendant ce travail même si c'était très dur d'être loin de moi.

Et mon père...C'est lui qui m'a appris de ne pas avoir peur d'être n'importe où pour mes études et mon bonheur. Il a toujours cru en moi. Je sais qu'il me voit maintenant, et il est heureux où il est...Merci mon papa !

Un dernier merci à quelqu'un de très spécial pour moi, Maximilian, pour son soutien et sa patience pendant la rédaction de ce mémoire qui était une période très stressante. Il m'a donné beaucoup de conseils et il m'a aidé avec passion et gentillesse pour chercher un post-doc en Allemagne. Sa présence me rassure pour la suite de ma vie en Allemagne.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	7
----------------------------	---

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I.1 Les Supercondensateurs.....	11
I.1.1 Théorie et fonctionnement	11
I.1.2 Similarité et la différence entre supercondensateurs et batteries	14
I.1.3 Les différents types de supercondensateurs	17
I.1.3.1 Electrochemical Double Layer Capacitor (EDLC).....	17
I.1.3.2 Pseudo (Redox) Condensateurs	17
I.1.3.3 Condensateurs hybrides	17
I.1.4 Construction d'une cellule de supercondensateur	17
I.1.4.1 Electrode	18
I.1.4.2 Electrolytes Liquides	20
I.1.4.2.1 Solvants.....	20
I.1.4.2.2 Sels	21
I.1.4.3 Séparateurs.....	25
I.2 Séparateurs à base de polymères	26
I.2.1 Séparateurs commerciaux	26
I.2.2 Les séparateurs à base de Poly(fluorure de vinylidène)(PVdF).....	30
I.2.2.1 PVdF et ses copolymères.....	30
I.2.2.2 Les membranes polymères sèches	32
I.2.2.3 Les membranes polymères gélifiées.....	33
I.2.2.4 Les membranes polymères macroporeuses	33
I.2.2.5 Procédés de mise en œuvre des membranes poreuses.....	34
I.2.2.5.1 Voie Extrusion	34
I.2.2.5.2 Voie Inversion de phase.....	36
I.3 Influence de la nature du système électrolyte/séparateur sur la conductivité ionique :	37
I.3.1 Nombre de MacMullin	37
I.3.2 La tortuosité.....	37
I.4 Conclusions.....	38
Références	40

CHAPITRE II : CARACTERISATION DE MEMBRANES COMMERCIALES POUR LES SUPERCONDENSATEURS

II.1 Morphologie des séparateurs poreux commerciaux	43
II.1.1 Celgard [®] 2500	43
II.1.2 Cellulose	45
II.1.3 Millipore [®]	46
II.2 Etude de DSC des séparateurs	47
II.3 Tenue mécanique des membranes	49
II.3.1 Les tests sur Celgard [®] 2500	49
II.3.2 Les tests sur cellulose.....	51
II.3.3 Les tests sur Millipore [®]	53
II.4 Conductivité ionique	55
II.4.1 Les mesures sur Celgard [®] 2500	56
II.4.2 Les mesures sur la membrane de cellulose	58
II.4.3 Les mesures sur Millipore [®]	60
II.5 Conclusions	61
Références	63

CHAPITRE III : ELABORATION, PAR INVERSION DE PHASE, DE SEPARATEURS MACROPOREUX A BASE DE PVdF

III.1 Bibliographie.....	65
III.1.1 Inversion de phase	65
III.1.1.1 Immersion-précipitation (cas A)	65
III.1.1.2 Evaporation du solvant (Cas B)	66
III.1.2 Thermodynamique des mélanges	67
III.1.2.1 Energie libre de mélange	69
III.1.2.2 Théorie de Flory-Huggins	70
III.1.2.3 Prédications de paramètre de solubilité et ses composants.....	71
III.2 Elaboration des membranes macroporeuse à base de PVdF	75
III.2.1 Les propriétés des polymères choisis	75
III.2.3 Mise en œuvre des membranes via immersion-précipitation à partir du PVdF	76
III.2.4 Les membranes préparées via l'évaporation du solvant	79
III.2.4.1 Introduction.....	80
III.2.4.2 Experimental	81
III.2.4.3 Results and discussions.....	83
III.2.4.3.1. Membrane Morphology.....	83

III.2.4.3.2 Salt/membrane affinity	86
III.2.4.3.3. Thermal and mechanical properties	88
III.2.4.3.4 Conductivity	91
III.2.4.4 Conclusions	93
III.3 Résultats complémentaires à l'article	94
III.3.1 Etude des électrolytes	94
III.3.1.1 L'effet de température sur le sel	94
III.3.1.2 La solubilité du sel	96
III.4 Caractérisations des membranes poreuses dans les différents électrolytes	99
III.4.1 Gonflement de la membrane PVdF et PVdF-HFP dans les électrolytes	99
III.4.2 Propriétés mécaniques de la membrane PVdF dans les électrolytes	101
III.4.2.1 L'effet de TEABF ₄ dans AN sur la membrane dense du PVdF	102
III.4.2.2 Effet de la concentration en TEABF ₄ dans les électrolytes à base d'AN sur la membrane poreuse de PVdF	103
III.4.2.3 L'effet, sur PVdF, du TEABF ₄ en solution dans les autres solvants	105
III.4.3 Conductivités des membranes du PVdF et PVdF-HFP dans les électrolytes	106
III.5 Conclusions	108
Références	110

CHAPITRE IV : MEMBRANES MACROPOREUSES COMPOSITES

IV.1 Introduction.....	113
IV.2 Renforcement de la membrane poreuse du PVdF par le PET	114
IV.2.1 Morphologie de la membrane.....	114
IV.2.2 Propriétés thermiques et mécaniques	115
IV.2.3 Conductivités.....	118
IV.3 Renforcement de la membrane poreuse du PVdF par le PA.....	119
IV.3.1 Morphologie de la membrane.....	119
IV.3.2 Propriétés thermiques et mécaniques	120
IV.3.3 Conductivités.....	123
IV.4 Conclusions.....	124
Références	125

CHAPITRE V : RETICULATIONS DES SEPARATEURS A BASE DE PVdF PAR IRRADIATION GAMMA

V.1 Bibliographie.....	127
V.1.1 Réticulation du PVdF par voie chimique.....	127
V.1.2 Réticulation du PVdF par voie d'irradiation	130

V.1.2.1 Irradiation par Faisceau Electronique	130
V.1.2.2 Irradiation par rayonnement gamma (γ).....	130
V.1.3 L'importance de l'agent de Réticulation	135
V.1.3.1 Triallyl isocyanurate (TAIC)	136
V.1.3.2 Macromonomère à base d'acrylate de POE-POP	136
V.2 Irradiation du PVdF sans agent de réticulation et effet de la dose d'irradiation ...	136
V.2.1 Etude par Infrarouge	136
V.2.2 Evolution des propriétés thermiques et mécaniques entre les membranes vierge et irradiée.	137
V.2.2.1 DSC	138
V.2.2.2 Tenue mécanique	139
V.2.3 Conductivité ionique.....	141
V.3 Irradiation du PVdF en présence d'un agent de réticulation	144
V.3.1 L'irradiation du PVdF en présence de TAIC.....	144
V.3.1.1 Etude par DSC	145
V.3.1.2 Etude par DMA	147
V.3.1.3 Conductivité	148
V.3.2 L'irradiation du PVdF avec le macromonomère d'OE-OP (MOP).....	148
V.3.2.1 Etude par DSC	149
V.3.2.2 Etude par DMA	151
V.3.2.3 Conductivités	154
V.3.3 L'effet de la dose d'irradiation sur les membranes contenant d'agent de réticulation	155
V.3.3.1 Tenue mécaniques.....	155
V.3.3.2 Conductivités	157
V.4 Conclusion.....	158
Références	159

CHAPITRE VI : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

VI.1 Protocoles de préparation des membranes.....	161
VI.1.1 Les membranes préparées par Immersion-Précipitation	161
VI.1.2 Les membranes préparées par évaporation du solvant.....	161
VI.1.3 Les membranes irradiées	161
VI.1.3.1 Synthèse de macromonomère d'OE-OP (MOP).....	162
VI.2 Techniques de caractérisations de la morphologie des membranes.....	163

VI.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	163
VI.2.2 Taux de porosité	163
VI.3 Techniques de caractérisations des propriétés thermiques et mécaniques des membranes.....	164
VI.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage modulée	164
VI.3.2 Analyse mécanique dynamique (DMA).....	166
VI.3.2 Essais de traction	169
VI.4 Techniques Spectroscopiques	170
VI.4.1 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	170
VI.4.2 RAMAN	171
VI.4.3 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	171
VI.5 Techniques Electrochimiques	172
VI.5.1 Spectroscopie d'impédance	172
VI.5.2 Cellules de conductivité	174
Références	175
CONCLUSION GENERALE.....	177

INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques années, la demande de nouvelles sources de puissance s'est fortement accrue. Les applications nouvelles qui requièrent de tels dispositifs sont, par exemple, les véhicules électriques, les dispositifs de communication numériques et les ordinateurs, les éoliennes. Dans ce contexte, les chercheurs industriels et académiques ont tenté de développer de nouveaux systèmes électrochimiques ou d'améliorer l'efficacité et la sécurité de systèmes existants.

Les batteries au lithium ont une haute densité d'énergie mais malheureusement, la durée de vie, le coût, la sécurité et les performances de ces systèmes doivent encore être améliorés. C'est en particulier le cas pour la fourniture fréquente de pics de puissance. Dans le domaine de la puissance les supercondensateurs sont une alternative attrayante aux batteries. Un supercondensateur est un système de stockage d'énergie dont le comportement est intermédiaire entre celui d'une batterie et celui d'un condensateur. Les supercondensateurs ont une plus haute puissance spécifique, mais une énergie spécifique bien inférieure à celles des batteries au lithium.

Le principe du supercondensateur est basé sur la création d'une double couche électrochimique par l'accumulation de charges électriques à l'interface électrolyte / conducteur électronique (l'électrode). La différence principale entre batteries et supercondensateurs est que pour ce dernier, durant le processus de charge et décharge, aucun processus faradique n'est mis en jeu. Ainsi la durée de vie des supercondensateurs est beaucoup plus élevée que celles de batteries.

Les supercondensateurs sont constitués de deux électrodes, d'un séparateur et d'un électrolyte. Généralement, le matériau d'électrode est constitué de carbone nanoporeux dont la taille des pores est adaptée au sel de l'électrolyte. L'électrolyte généralement utilisé, entre autres pour sa grande stabilité électrochimique et sa très forte conductivité, est une solution molaire de tétraéthylammonium tétrafluoroborate dans l'acétonitrile le $[\text{CH}_3\text{CN} + 1\text{M}$ tétrafluoroborate de tétrafluoroammonium (TEABF_4)].

Quant au séparateur, des membranes cellulosiques sont à ce jour le plus souvent utilisées. Toutefois, bien que ce séparateur présente (1) une tenue mécanique intéressante (2) un coût relativement faible, sa conductivité en présence d'électrolyte, son hydrophobie et sa tenue mécanique sont susceptibles d'améliorations. C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet SEPBAAT/DURAMAT dont l'objectif était de préparer des séparateurs hydrophobes

macroporeux à base de poly (fluorure de vinylidène) PVdF pouvant concurrencer les séparateurs commerciaux.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les supercondensateurs et définit les différences entre batterie et supercondensateur avant de décrire les différents types de supercondensateurs. Les critères de choix du solvant et du sel de l'électrolyte, et des membranes polymères utilisées sont aussi discutés dans ce premier chapitre.

Dans le second chapitre, les membranes commerciales font l'objet d'une étude physico-chimique et électrochimique.

Le troisième chapitre est dédié aux différentes méthodes de préparation des membranes macroporeuses en examinant l'influence de ces méthodes sur les propriétés physico-chimiques de ces membranes.

Dans le chapitre quatre, l'addition de systèmes renforçant la tenue mécanique des membranes élaborées est évaluée tant en termes de tenue mécanique que de conductivité, tandis que l'utilisation d'un processus d'irradiation gamma est discuté dans la chapitre cinq.

CHAPITRE I : Bibliographie

I.1 Les Supercondensateurs

I.1.1 Théorie et fonctionnement

Les supercondensateurs, comme les accumulateurs et piles à combustible, sont des générateurs électrochimiques. Leur densité d'énergie est faible mais ils ont une puissance spécifique relativement élevée (Figure I.1). Ils se distinguent de ces deux sources d'électricité par des vitesses de décharge/charge très élevées. Ils sont donc utilisés dans des systèmes qui requièrent des puissances élevées dans un temps court.

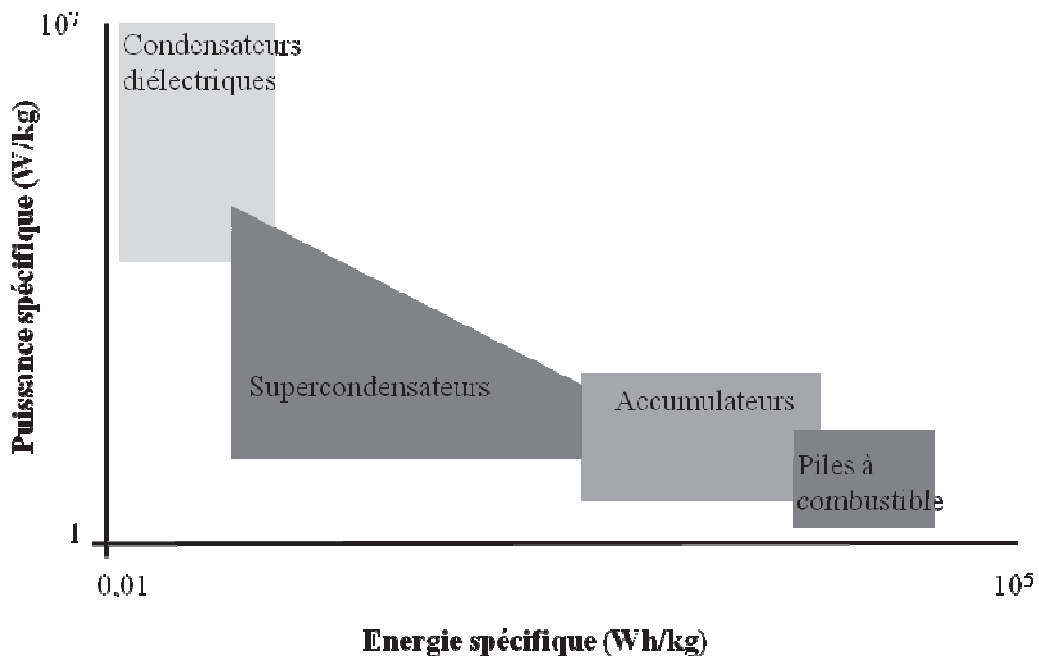


Figure I.1 : Diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie [1]

Les supercondensateurs (Electrochemical double layer capacitors, EDLC) fonctionnent sur les principes semblables à ceux de condensateurs électrostatiques conventionnels. On rappellera donc le principe de fonctionnement de ce type de condensateur.

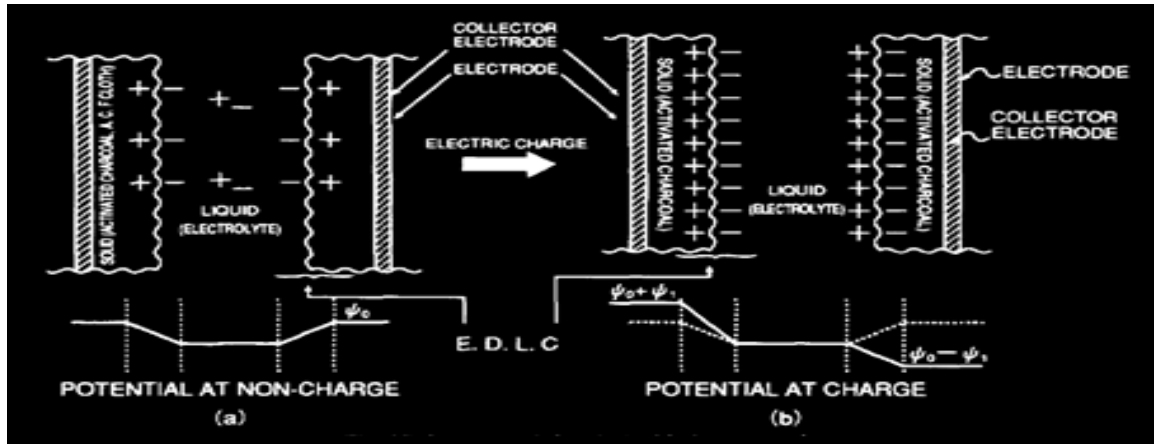


Figure I.2 : Mécanisme de stockage des charges d'un EDLC [2]

Un condensateur conventionnel stocke l'énergie sous forme de charge électrique et le dispositif met en jeu deux électrodes séparées par une couche diélectrique. Quand un potentiel électrique est appliqué, les ions s'accumulent au niveau de chacune des électrodes en consommant une charge électrique proportionnelle au nombre d'ions mis en jeu et à la surface à l'électrode (Figure I.2). La quantité de charge est également proportionnelle à la différence de potentiel appliquée. Cette quantité de charge électrique stockée pour un potentiel électrique donné est appelée la capacité (C) et s'exprime en Farads.

La capacité est liée à la tension V par la relation :

$$C = \frac{Q}{V} = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (eq. I.1)$$

$$E = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} QV \quad (eq. I.2)$$

où Q est la charge en coulombs, E est l'énergie, ε est la permittivité, d est la distance entre les deux électrodes et A est leur surface.

Plusieurs modèles ont été proposés pour comprendre les processus électriques qui se déroulent à l'interface électrode/ électrolyte. Helmholtz (en 1853) a proposé le premier modèle. Dans ce modèle, la double couche est assimilée à un condensateur plan dont la capacité peut être calculée selon la même équation qu'I.1. La capacité étant liée principalement au potentiel de l'électrode est indépendante de la concentration en ions (Figure I.3).

I. Bibliographie

Au début des années 1900, Gouy a considéré que la capacité de double couche peut, dans certains cas, dépendre de la concentration en ions dans l'électrolyte [3]. Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique (Figure I.4). D. C. Chapman a amélioré le schéma de principe de fonctionnement d'un condensateur.

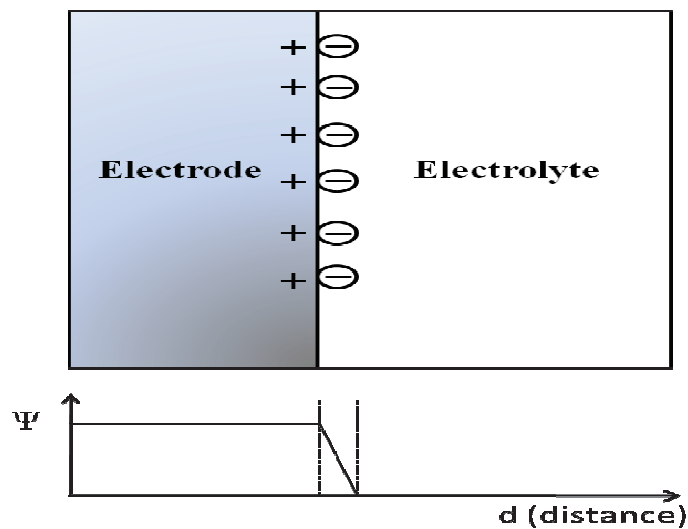


Figure I.3 : Modèle de double couche de Helmholtz

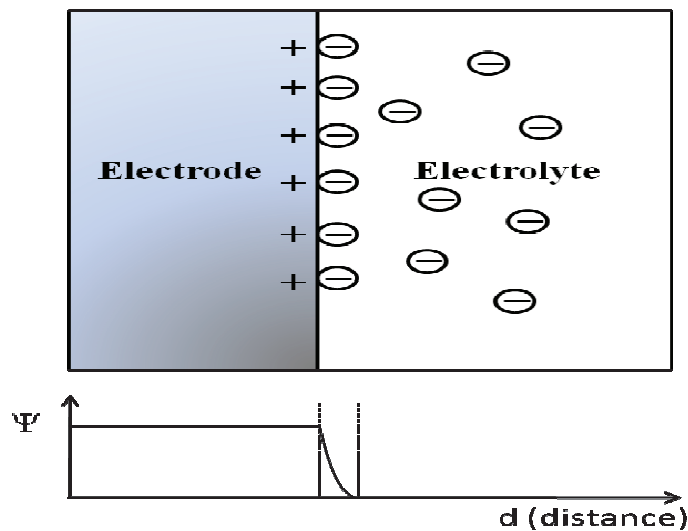


Figure I.4 : Modèle de double couche de Gouy-Chapman

En 1924, Stern et Grahame ont combiné les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman (figure I.5) [3]. La différence de potentiel Ψ entre le métal et la solution comprend donc deux termes, l'un, $\Delta\Psi_H$, dû à une couche compacte de type Helmholtz, et l'autre, $\Delta\Psi_{GC}$, rendant compte

I. Bibliographie

d'une couche diffuse de type Gouy-Chapman. La capacité totale peut être calculée selon la relation suivante:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (eq.I.3)$$

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-électrolyte pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

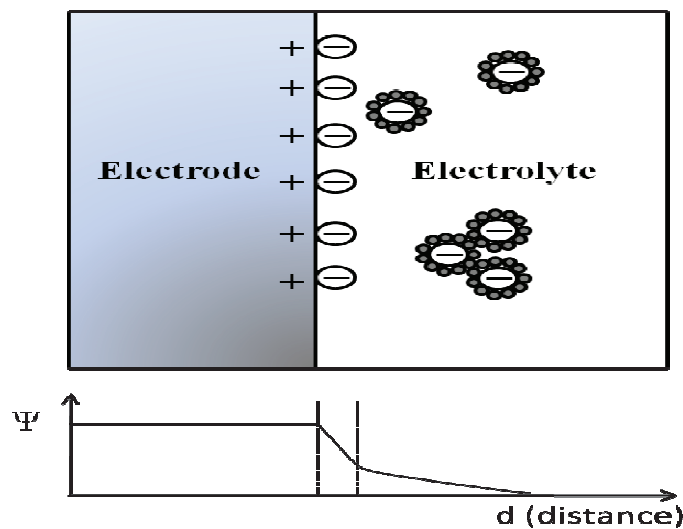


Figure I.5 : Modèle de double couche de Stern-Grahame

1.1.2 Similarités et différences entre supercondensateurs et batteries

La structure tant des supercondensateurs que des batteries inclue deux électrodes, un électrolyte et un séparateur pour éviter un contact physique entre deux électrodes (Figure I.6). Les matériaux utilisables pour les supercondensateurs et les batteries sont donnés dans le tableau I.1.

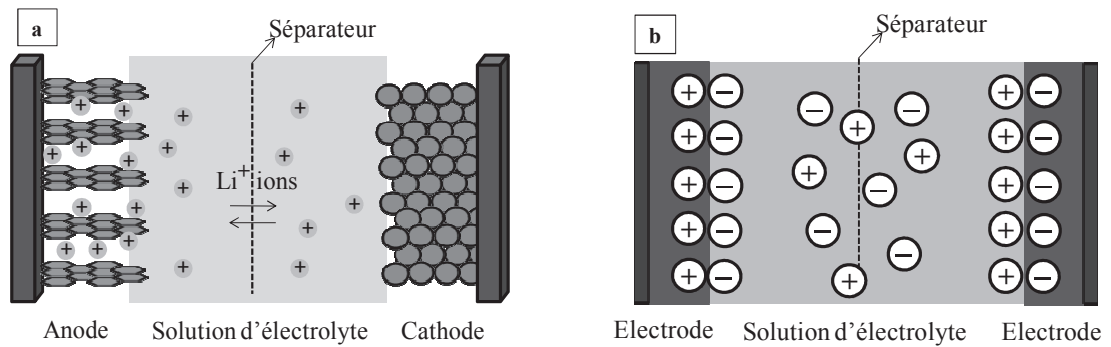


Figure I.6 : Structure des (a) batteries au lithium (b) EDLC

Tableau I.1 : Matériaux des électrodes pour batteries et supercondensateurs [3]

Batteries	Supercondensateurs
Pb-PbCl ₂	Carbone
Pb-PbO ₂	Pb déposé sur Au
Pb-PbSO ₄	RuO ₂
Cd-Cd(OH) ₂	IrO ₂
Ni(OH) ₂ -NiOOH....	Oxydes ou nitrites des métaux transitions
MnO ₂ -Mn(OH) ₂	Les polymères conducteurs (Polyanilines, polythiophènes)
Zn-ZnO-ZnO ₂ ²⁻	
Ag-Ag ₂ O ou Ag-AgO	
Hg-HgO	
Li-SOCl ₂	
Li-SO ₂	
Li-CF _x	

Les EDLCs et les batteries ont un principe de fonctionnement significativement différent. Contrairement aux supercondensateurs dont le processus de stockage est non-faradique, pour les batteries des étapes redox ont lieu. Pour un supercondensateur, l'accumulation de charges est réalisée électrostatiquement par les charges positives et négatives résidant sur deux interfaces, comme expliqué dans la section précédente. Lors d'un processus faradique, le stockage de charges est réalisé par un transfert électronique qui conduit au produit chimique

I. Bibliographie

ou à des changements d'état d'oxydation du matériel électroactif. Dans une cellule de batterie, chaque charge électronique est neutralisée par le transfert de charge, soit :



dans une batterie Nickel-Cadmium [3].

La densité d'énergie et de puissance et le cycle de vie sont aussi des propriétés très importantes pour ces deux systèmes. Les caractéristiques d'une batterie au lithium et d'un EDLC sont comparées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés électrochimiques des batteries et supercondensateurs [4]

Dispositif	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (W/kg)	cycles
Batterie au lithium	150-200	~1000	500-1000
EDLC	3-6	5000	1 million

Un supercondensateur peut être construit selon différents types, formes et tailles. Grace à leur taille et leur prix intéressant, les supercondensateurs sont utilisables sur les marchés d'électronique mobile et de transport. Les avantages et inconvénients d'un supercondensateur sont résumés ci-dessous :

Avantages des supercondensateurs

- cycle de vie pratiquement illimité (10 - 12 ans)
- Faible impédance.
- Charge/décharge s'effectue sur des temps courts.
- Aucun danger de surcharge
- Les supercondensateurs sont relativement peu coûteux en termes de coût par watt.

Inconvénients des supercondensateurs

- La tension linéaire de décharge empêche l'utilisation du spectre d'énergie complet.
- Une faible densité d'énergie (en volume, et en poids) – 10 à 20 fois plus faible que celle d'un accumulateur.
- Autodécharge élevée- le taux est considérablement plus haut que celui d'un accumulateur.

I. Bibliographie

- Exige un contrôle électronique sophistiqué et un équipement de commutation.

1.1.3 Les différents types de supercondensateurs

1.1.3.1 Electrochemical Double Layer Capacitor (EDLC)

L'énergie est stockée dans la double couche. La charge conduit à une séparation des charges du sel de l'électrolyte et les ions sont accumulés dans les micropores de l'électrode. L'énergie et la charge stockées dans le condensateur électrochimique sont exprimées par la relation I.2.

1.1.3.2 Pseudo (Redox) Condensateurs

Dans ce cas, l'interaction entre le matériau solide et l'électrolyte implique des réactions Faradiques même si pour un condensateur à double couche idéal il n'y a aucune réaction Faradique. Ils sont semblables à EDLC, mais les électrodes sont faites de polymères conducteurs ou d'oxydes métalliques. Selon Burke, trois types de procédés électrochimiques ont été utilisés dans le développement de supercondensateurs utilisant la pseudo-capacitance. Mettant en jeu

- (i) des réactions redox impliquant des ions de l'électrolyte,
- (ii) l'adsorption d'ions de l'électrolyte sur la surface du matériau de l'électrode et
- (iii) dopage/ dédopage du polymère dans l'électrode.

Les deux premiers procédés sont des mécanismes principalement dépendants de la surface de l'électrode et le troisième est un procédé moins dépendant de sa surface [5].

1.1.3.3 Condensateurs hybrides

Comme son nom l'indique ce type de condensateur est un hybride de systèmes évoqués précédemment. Ils sont fabriqués avec une électrode fonctionnant selon le principe EDLC et l'autre électrode étant une pseudo-capacité.

1.1.4 Construction d'une cellule de supercondensateur

Comme illustré dans la figure I.6, un supercondensateur consiste en deux électrodes, un électrolyte et un séparateur. Ces dernières années, grâce à la recherche, le développement et

I. Bibliographie

l'optimisation des matériaux pour supercondensateur ; les performances de ces systèmes ont été fortement améliorées. Cela s'inscrit dans le contexte « véhicule électrique » qui nécessite une haute densité d'énergie (supérieur à 5 Wh/kg), haute densité de puissance, une longue durée de vie et un prix raisonnable. Par la suite, les différents matériaux utilisés dans les supercondensateurs seront détaillés.

I.1.4.1 Electrode

Puisque la capacité est proportionnelle à la surface, les matériaux utilisés doivent être inertes électrochimiquement et présenter une haute surface spécifique, permettant l'accumulation plus importante d'ions à la surface de l'électrode. Dans ce contexte, les matériaux d'électrode poreux sont utilisés. Le carbone est le matériau d'électrode le plus largement utilisé [1], [3], [6-10] pour les EDLC, mais une recherche importante est conduite sur les oxydes métalliques [3], [11], [12] et les polymères conducteurs [3], [5], [13-15] pour les pseudo-condensateurs.

Le carbone a été surtout utilisé comme un matériel d'électrode en raison de sa haute surface spécifique, de son faible coût et de son faible impact environnemental. Les carbones ayant une surface spécifique de jusqu'à 2500 m²/g sont disponibles [16] en forme de la poudre, des fibres ou nanotubes. Arulepp *et al.* ont synthétisé les poudres des carbone avec différente surface spécifique à partir de carbure de titane [6]. Ils ont pu montrer que la plus haute capacité spécifique a été obtenue pour le carbone de haute surface spécifique (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Capacités pour les carbones avec les différentes surfaces [6]

Carbone d'origine	S_{BET} (m² g⁻¹)	Capacité (F)	Densité de l'électrode (g cm³)	Capacité spécifique de dispositif (F cm³)
TiC/TiO ₂	1588	1450	0,71	10,7
TiC	1348	869	0,55	6,54

D'autres succès ont été obtenus en utilisant les oxydes de ruthénium (RuO₂) et de tantale (Ta₂O₅) pour les pseudo-condensateurs [5], [11], [12]. Ces supercondensateurs fonctionnent en milieu aqueux. Une haute capacité spécifique (750 F/g) a été obtenue pour le supercondensateur mettant en jeu RuO₂. En raison d'un coût très élevé du ruthénium, ce type de condensateur est utilisé majoritairement par l'armée.

I. Bibliographie

Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs stockent de l'énergie par processus de dopage/dédopage du polymère [1]. Il existe deux types de dopage (i) le dopage de type n, qui consiste à produire un excès d'électrons et (ii) le dopage de type p, qui consiste à produire un déficit d'électrons dans le matériau, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés (Figure I.7).

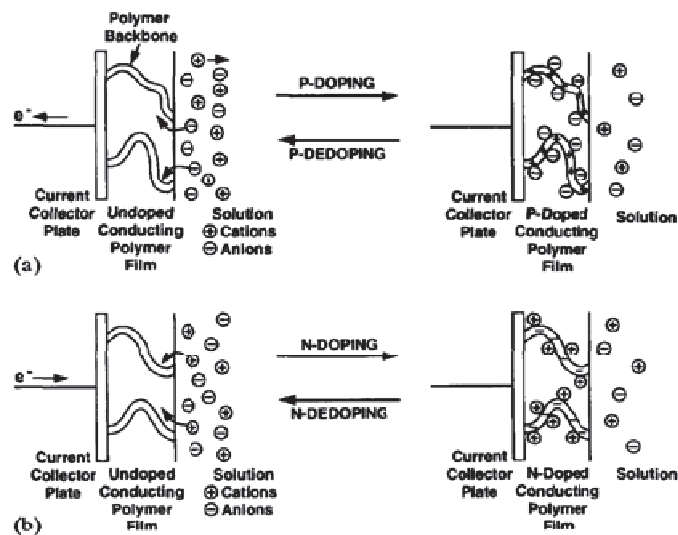


Figure I.7 : Processus de (a) dopage-p et (b) dopage-n pour les polymères conducteurs [15]

Pour le dopage de type p, le polypyrrole (PPy) et la polyaniline (PANI) sont couramment utilisés [15] et pour le dopage de type n, le polythiophène et ses dérivés sont généralement utilisés.

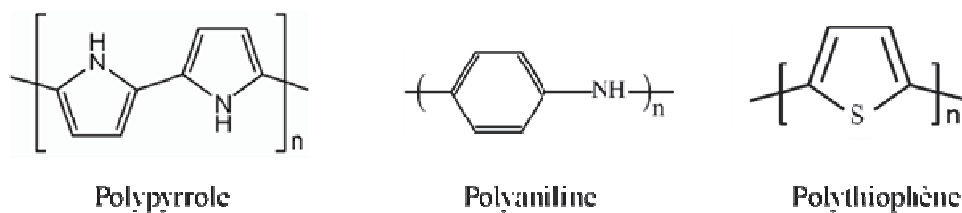


Figure I.8 : Les polymères couramment utilisés pour le dopage

I.1.4.2 Electrolytes Liquides

L'électrolyte constitue un élément particulièrement important du condensateur. Il est constitué d'un solvant et d'un sel (à haute concentration) qui conditionnent également les performances du système.

I.1.4.2.1 Solvants

Le choix de l'électrolyte dans un EDLC est aussi important que le choix des matériaux d'électrode. Il existe actuellement deux types d'électrolytes pour les supercondensateurs : électrolytes organiques et aqueux.

Les avantages d'un électrolyte aqueux sont (i) sa faible résistivité (1-2 Ω cm) [5] et sa conductivité élevée (0,8 S/cm pour H₂SO₄) et (ii) son faible coût par rapport à l'électrolyte organique [16]. En revanche, l'utilisation des électrolytes aqueux qui limite la tension de cellule à environ 1V, réduit d'autant l'énergie de ces condensateurs.

Les électrolytes organiques sont plus souvent utilisés dans des dispositifs commerciaux, en raison de leur plus haute tension (2 - 2,5 V). Cependant ils ont l'inconvénient de présenter une résistivité élevée. La résistivité d'électrolytes organiques est relativement haute (20 – 60 Ω cm) [5] ce qui limite la puissance.

Les propriétés attendues pour les solvants des supercondensateurs sont :

- Non-toxique
- Permettre une dissolution et dissociation du sel.
- Une faible viscosité
- Une constante diélectrique élevée
- Une large fenêtre de stabilité électrochimique
- Une bonne stabilité thermique (-30°C à 60°C)
- Une bonne compatibilité chimique avec les autres composants du supercondensateur, tels que séparateurs, sels, matériaux d'électrodes
- Un faible coût

Une liste de solvants avec quelques unes de leurs propriétés est résumée dans le tableau I.4.

I. Bibliographie

Tableau I.4 : Principaux solvants organiques utilisés dans les supercondensateurs à 25°C [17], [18]

Solvant Organique	Densité (g.cm ⁻³)	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Point éclair (°C)	Viscosité (cP)	Constante diélectrique (ε)
Carbonate de propylène (PC)	1,19	241	-49	123	2,53	64,4
γ –butyrolactone (GBL)	1,13	202	-43	100	1,75	39,1
Acétonitrile (AN)	0,7768	81,6	-45,7	2	0,3409	35,95
Propionitrile (PN)	0,7918	97,2	-91,8	6	0,389	27,2
3-methoxypropionitrile (MPN)	0,938	164	-57	66	1,1	36
N, N diméthylformamide (DMF)	0,9443	158	-61	58	0,796	36,71
N-méthylpyrrolidinone (NMP)	1,026	202	-23	95	1,7	32,2
Diméthyle sulfoxyde (DMSO)	1,0955	189	18,55	87	1,991	46,45
Sulfolane	1,2619	287,3	28,86	177	10,284 (30°C)	43,26 (30°C)

I.1.4.2.2 Sels

L'optimisation de l'électrolyte est liée également au choix du sel. Durant la charge d'un condensateur on observe une incorporation des ions dans les pores des matériaux. La taille des pores et celle des ions conditionnent donc les performances d'un condensateur. Toute fois la taille à considérer n'est pas obligatoirement celle de l'ion non solvaté mais peut prendre en compte le solvant notamment dans le cas de sels à ions durs tels que le sel de lithium.

De plus, lors de l'incorporation de l'ion dans le pore, une étape de dessolvation peut avoir lieu. Cette étape devrait concerner les ions interagissant relativement faiblement avec les solvants tels que les ammoniums ou les anions mous (PF₆⁻, etc.).

Enfin, il est chimiquement très difficile d'obtenir des matériaux poreux dont la taille soit uniforme. Dans le cas de matériaux à pores de diamètre élevé, les cations et anions

I. Bibliographie

relativement gros sont privilégiés (tetraalkylammonium). Pour des pores de très faible diamètre les ions devront être de petites tailles (lithium).

Généralement, il existe une répartition autour d'une valeur moyenne de la taille de ces pores. D'autre part, il est également difficile de synthétiser des matériaux dont les pores soient de petites tailles (Par exemple qui pourraient être adaptés à l'incorporation d'un alcalin dessolvaté).

En conséquence, l'optimisation de l'électrolyte devra tenir compte de l'ensemble de ces paramètres avec une bonne adéquation de matériaux d'électrode/ (taille des pores, surface spécifique) solvant/sel.

De plus le sel impose la conductivité de l'électrolyte. Plus il sera dissocié plus la conductivité de l'électrolyte sera élevée et plus la contribution ohmique du système sera négligeable. Les sels les plus dissociés contiennent généralement des cations tétraalkyl ammonium. Dans le cas de ces sels, un solvant peu dissociant pourrait être utilisé. Les sels de lithium beaucoup plus durs seront moins dissociés. Il sera alors nécessaire d'utiliser des solvants de haute polarité pour atteindre des conductivités satisfaisantes. Les conductivités diminuent généralement dans l'ordre suivant: le tableau I.5



I. Bibliographie

Tableau I.5 : Conductivité d'électrolytes organiques (1 mol/L, à 25°C) en mS/cm [1]

Electrolyte	Carbonate de propylène (PC)	γ -butyrolactone (GBL)	diméthylformamide (DMF)	Acétonitrile (AN)
LiBF ₄	3,4	7,5	22	18
Me ₄ NBF ₄	2,7	2,9	7,0	10
Et ₄ NBF ₄	13	18	26	56
Pr ₄ NBF ₄	9,8	12	20	43
Bu ₄ NBF ₄	7,4	9,4	14	32
LiPF ₆	5,8	11	21	50
Et ₄ NPF ₆	2,2	3,7	11	12
Me ₄ NPF ₆	12	16	25	55
Pr ₄ NPF ₆	6,4	11	19	42
Bu ₄ NPF ₆	6,1	8,6	13	31
LiClO ₄	5,6	11	20	32
Me ₄ NClO ₄	2,9	3,9	7,8	7,7
Et ₄ NClO ₄	11	16	24	50
Pr ₄ NClO ₄	6,3	11	17	35
Bu ₄ NClO ₄	6,0	8,1	12	27
LiCF ₃ SO ₃	1,7	4,3	16	9,7
Me ₄ NCF ₃ SO ₃	9,0	14	24	46
Et ₄ NCF ₃ SO ₃	11	15	21	42
Pr ₄ NCF ₃ SO ₃	7,8	11	15	31
Bu ₄ NCF ₃ SO ₃	5,7	7,4	11	23

L'acétonitrile (AN) est le solvant le plus utilisé du fait de sa faible viscosité et de sa haute constante diélectrique. Seule l'industrie japonaise préfère remplacer l'acétonitrile, en raison de sa toxicité, par le carbonate de propylène (PC). Dans ces conditions Et₄NBF₄/ AN et Et₄NBF₄/ PC sont considérés comme les électrolytes de référence pour supercondensateurs.

Zhang *et al.* ont comparé les certaines propriétés électrochimiques de ces deux électrolytes [19]. Les deux types de supercondensateurs (EDLC) montrent une bonne capacité entre 0-2,5 V. Les supercondensateurs à base d'AN ont une capacité de l'ordre de 5±0,2 F alors que ceux utilisant le PC ont une capacité comprise entre 4 et 4,9 F (Figure I.9). Selon cet auteur, cette

I. Bibliographie

différence de comportement est liée à la différence de viscosité et aux valeurs de constante diélectrique de ces deux solvants. La capacité plus élevée de l'électrolyte $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$ semble montrer que l'effet de viscosité est plus fort que celui de valeur de constante diélectrique qui est nettement plus forte dans le cas du PC. Ces deux supercondensateurs sont bien adaptés à une utilisation entre 60 et $-40\text{ }^\circ\text{C}$, mais il y a beaucoup plus de limitations avec l'AN à cause de son point d'ébullition bas ($82\text{ }^\circ\text{C}$).

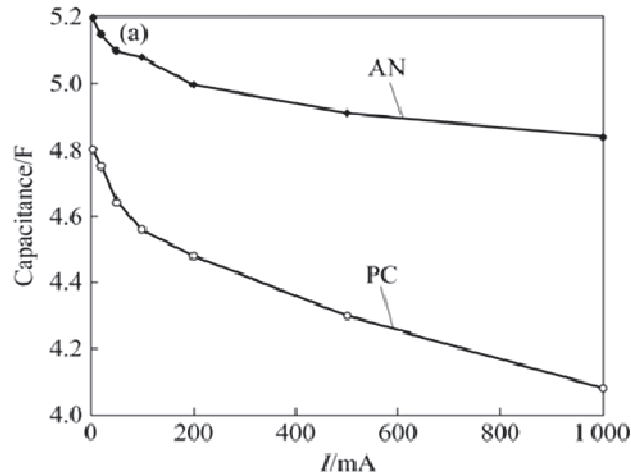


Figure I.9 : Capacités des supercondensateurs (EDLC) à base d'AN et de PC à différents courants [19]

L'autre critère pour les électrolytes est la concentration en sel qui conditionne les performances du supercondensateur. Pour des électrolytes fortement concentrés, l'énergie stockée (E) dans le condensateur est élevée. L'équation I.2 montre que l'énergie d'un supercondensateur est reliée à la charge et la tension. Tandis que, E et C sont limités par la concentration en ions dissociés dans la solution. E , peut donc être aussi exprimé par la relation suivante :

$$E = \frac{1}{2} \alpha c_0 FV \quad (\text{eq. I.4})$$

où α est la constante qui représente la fraction totale des ions dissociés, c_0 est la concentration totale d'ions dans l'électrolyte et F est la constante de Faraday.

Zheng *et al.* ont étudié l'effet de la concentration de Et_4NBF_4 dans PC. Ils ont montré que la conductivité décroît avec la diminution de la concentration totale du sel (Figure I.10a) [20]. Cette diminution n'est évidemment pas linéaire car le coefficient alpha (eq. I.4) décroît avec

I. Bibliographie

la concentration totale en sel. De plus, l'effet de la viscosité doit être pris en compte puisqu'elle augmente également avec la concentration du sel.

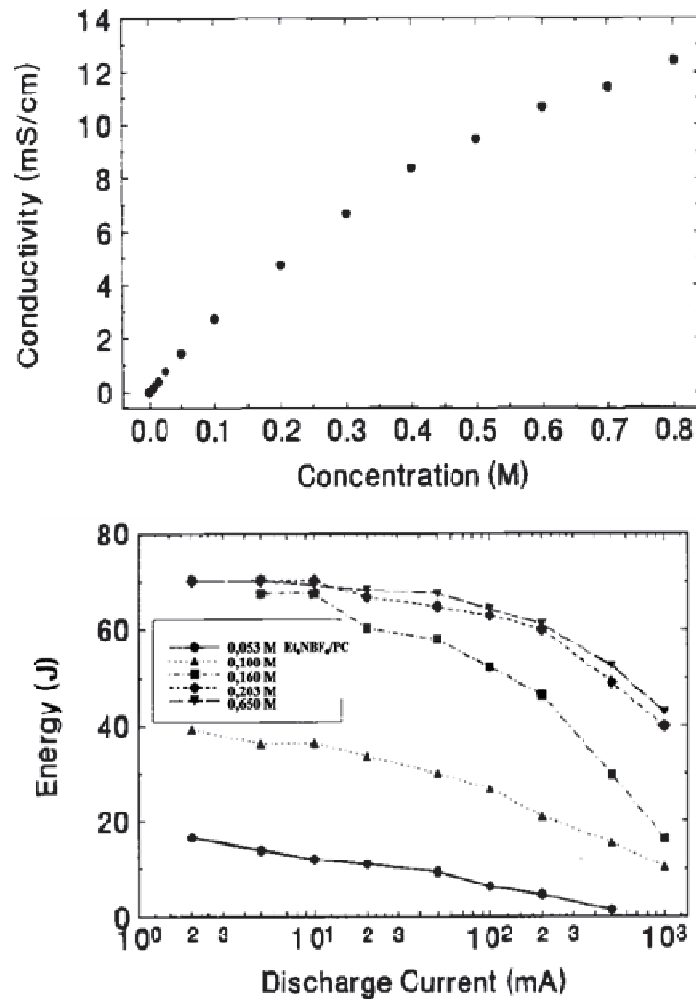


Figure I.10 : Effet de la concentration du sel dans l'électrolyte sur (a) la conductivité et (b) l'énergie [20]

Toute fois comme montré dans la figure I.10b, l'énergie stockée est la plus élevée pour les électrolytes les plus concentrés.

I.1.4.3 Séparateurs

Le séparateur est un composant critique dans l'électrolyte liquide et est placé entre l'électrode positive et négative pour empêcher le contact physique des électrodes sans nuire au transport ionique (Figure I.6). Ces séparateurs sont généralement des polymères macroporeux

I. Bibliographie

ou une natte non-tissé [21]. Leurs propriétés de stabilité, de tenue mécanique et de conductivité en présence d'électrolytes ont une incidence importante sur les performances du dispositif (énergie, densité d'énergie, puissance, durée de vie et sécurité).

Pour une haute densité d'énergie et de puissance, le séparateur doit être très mince et de haute porosité et présenter une tenue mécanique élevée. De plus, pour la sécurité du dispositif, par exemple dans le cas de batteries, les pores de séparateur doivent se colmater quand une surchauffe a lieu (l'effet shut-down). La fonction shut-down peut être obtenue avec un polymère semi-cristallin ayant une température de fusion adaptée (110-150°C). Enfin en plus de ces différents critères, le coût de fabrication (mise en forme comprise) doit être faible.

Beaucoup de séparateurs commerciaux sont disponibles pour l'utilisation dans les batteries mais sont mal adaptés pour les SC (trop faible porosité). Concernant les SC, les types de séparateurs généralement utilisés dépendent du solvant (organique ou eau). Les séparateurs cellulósiques (en papier) ou en polypropylène sont utilisés si l'électrolyte est organique, et les séparateurs en fibre de verre ou céramique sont utilisés en milieu aqueux. Puisque le but de cette étude est de préparer de nouveaux séparateurs polymères pour EDLCs, les différents types de séparateurs utilisés seront discutés plus en détail dans la section suivante.

I.2 Séparateurs à base de polymères

I.2.1 Séparateurs commerciaux

Ces dernières années, plusieurs polymères ont été étudiés dans ce contexte [13], [14], [21-24]. Des membranes polymères microporeuses du type Poly(oxyethylene) (POE), polyoléfin : polyéthylène (PE) et/ou polypropylène (PP), poly(méthyle méthacrylate) (PMMA) et Poly(vinylidènefluoride) (PVdF) sont les plus étudiées pour préparer les membranes. IUPAC classifie les membranes dans trois groupes selon leurs tailles de pore [17].

- Micropores : diamètre < 2 nm
- Mesopores : diamètre 2-50 nm
- Macropores : diamètre > 50 nm

I. Bibliographie

Les séparateurs utilisés dans les supercondensateurs ou les batteries Li-ion doivent avoir les propriétés suivantes :

- Une bonne stabilité chimique ; le séparateur ne doit pas réagir chimiquement avec l'électrolyte liquide.
- Stabilité thermique
- Stabilité électrochimique, fenêtre de stabilité supérieure au domaine de fonctionnement défini par les réactions d'électrode, afin d'éviter l'augmentation des résistances d'interface.
- Une faible épaisseur (l'épaisseur standard est 25 μm pour les technologies des batteries [21]).
- La taille des pores doit être inférieure à la taille de particule des composants d'électrode.
- Mouillabilité ; le séparateur doit être mouillé facilement par l'électrolyte et il doit le retenir à l'intérieur de la porosité.
- Une bonne tenue mécanique, propre à écarter le risque de court circuit entre les deux électrodes.
- Un faible coût.

Il existe sur le marché, les séparateurs à base de cellulose (Figure I.11) pour les supercondensateurs [25], [26]. Les séparateurs cellulosiques en raison de leur flexibilité, de leur épaisseur réduite (de 20 à 65 μm) et de leur faible coût sont très intéressants. Cependant ils présentent une très forte hygroscopie qui pénalise leur utilisation en supercondensateurs non-aqueux. Notamment, la présence d'eau est néfaste pour des systèmes évoluant à hautes températures (supérieures à 140°C) ou sous des tensions élevées (supérieures que 3V) [26]. Il est donc indispensable de s'assurer du caractère anhydre de ce type de séparateurs. L'autre problème des séparateurs cellulosiques est qu'ils contiennent des impuretés. Aux tensions les plus hautes, ces impuretés peuvent conduire à une diminution significative des performances. Ainsi, un empilement de six feuilles de cellulose est utilisé qui permet de masquer les impuretés, mais au détriment de la taille du condensateur.

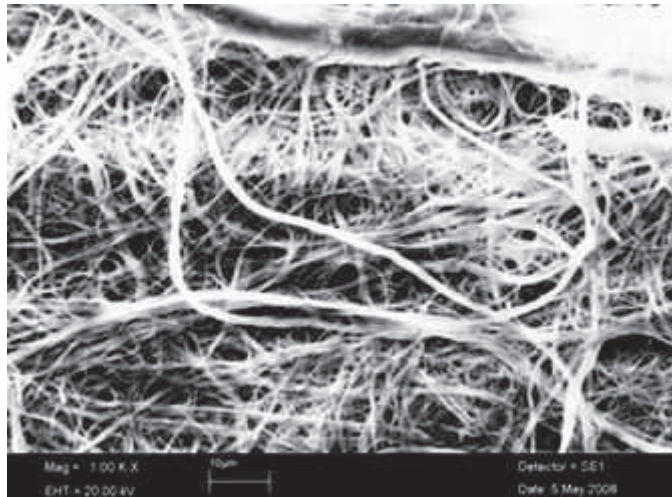


Figure I.11 : Séparateur en fibres de cellulose

Concernant les séparateurs à base de polyéthylène (PE) et/ ou polypropylène. Les séparateurs poreux Celgard®, très répandus, sont multicouches : trois couches de PP/PE/PP. Ils sont préparés par extrusion. Leur porosité varie entre 40 et 60% et leur épaisseur entre 20 et 30 μm (Figure I.12).

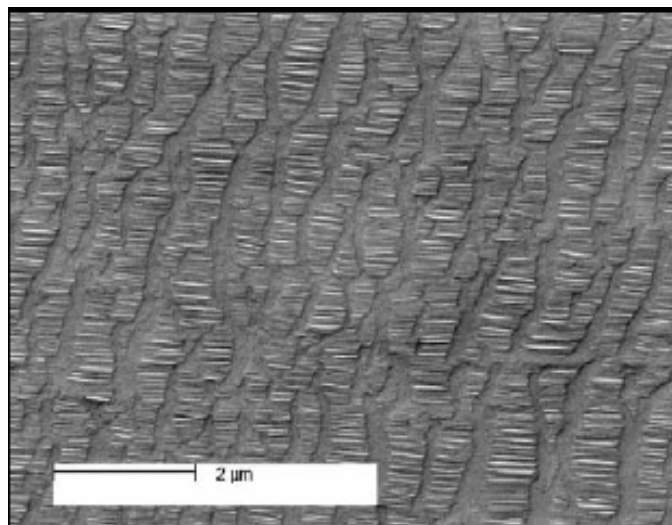


Figure I.12 : Morphologie d'un séparateur de Celgard® 2500 [27]

Tõnurist *et al.* ont préparé des séparateurs de PVdF, avec différents diamètres de pores, épaisseurs et porosité. Ils les ont comparés avec les différents séparateurs commerciaux comme le Celgard® et cellulose. Les propriétés de chaque membrane sont données dans le tableau I.6.

I. Bibliographie

Tableau I.6 : Caractéristiques des membranes pour EDLC [28]

Membrane	Composition	d ^a (μm)	ρ ^b (g. cm ⁻³)	S _{BET} ^c (m ² .g ⁻¹)	r _{av} ^d (nm)	V _{tot} ^e (cm ³ .g ⁻¹)
TF4425	Cellulose	25	0,440	19,7	2,03	0,020
TF4030	Cellulose	30	0,400	16,4	3,53	0,029
TF4530	Cellulose	30	0,450	10,7	3,63	0,019
Celgard [®] 2400	Polypropylène	25	0,561	463	2,29	0,529
TUX1	PVdF	15	1,561	14,5	1,83	0,013
TUX2	PVdF	22	1,539	14,5	1,83	0,013
TUX3	PVdF	33	1,577	14,5	1,83	0,013
TUX4	PVdF	10	1,503	2,1	3,09	0,003

^a d, épaisseur

^b ρ, densité

^c S_{BET}, surface spécifique BET

^d r_{av}, moyenne des rayons de pore

^e V_{tot}, Volume total des pores

Dans le tableau ci-dessus nous voyons que le volume poreux total diminue dans l'ordre : Celgard[®] 2400 > TF4030 > TF4425 > TF4530 > TUX1 > TUX2 > TUX3 > TUX4. Nous voyons que S_{BET} change dans le même ordre sauf pour TF4030. L'effet de la surface spécifique et du volume poreux sur les résistances de membranes est donné dans la figure I.13. Selon la figure I.13, la résistance de cellule augmente dans l'ordre : TF4425 ≤ TF4530 ≤ TF 4030 < Celgard[®] 2400 < TUX1 < TUX2 < TUX3 < TUX4, en accord avec la diminution des volumes poreux et des surfaces spécifiques et donc avec la diminution de la quantité d'électrolyte incorporable dans la membrane.

Ce travail, très important, permet de comprendre l'influence des propriétés du séparateur sur la performance du dispositif. Comme nous l'avons souligné précédemment, dans 'les caractéristiques requises pour supercondensateurs', avoir seulement l'une des bonnes propriétés n'est pas suffisant. Par exemple, nous voyons qu'une membrane très mince, mais avec un plus faible volume poreux, est insuffisant pour atteindre une bonne performance.

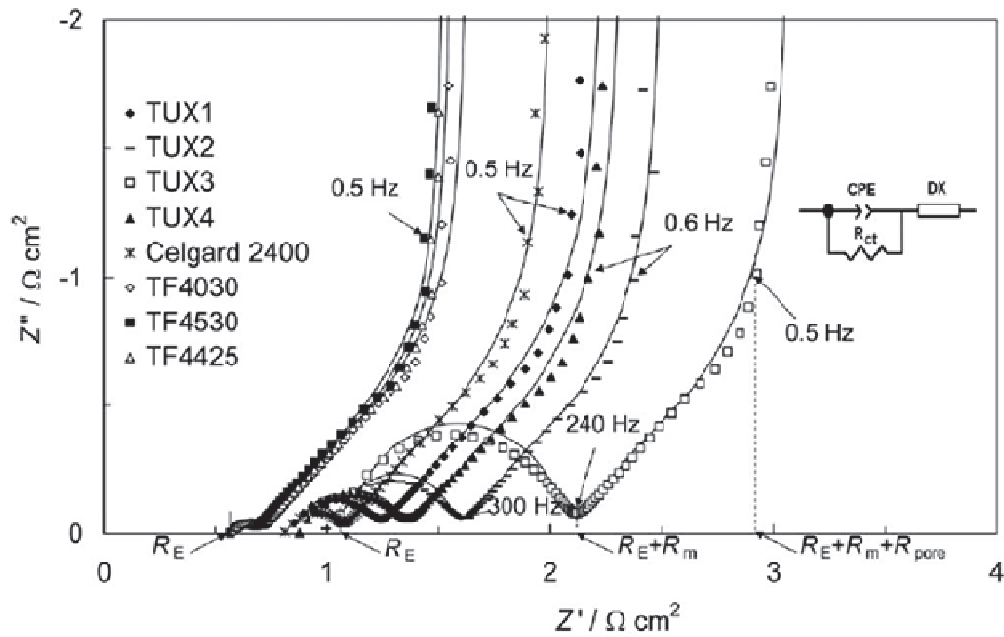


Figure I.13 : Courbes d'impédances pour les différentes membranes. Le potentiel de la cellule est 3V [28]

I.2.2 Les séparateurs à base de Poly(fluorure de vinylidène)(PVdF)

Depuis des plusieurs années, le PVdF et ses copolymères sont largement utilisés pour le développement des batteries au lithium [29-36]. Ils peuvent être utilisés sous la forme de gels ou de membrane poreuse immergée dans l'électrolyte liquide. Avant de donner plus de détails sur les préparations des membranes gélifiées et macroporeuses nous décrivons la matrice du PVdF.

I.2.2.1 PVdF et ses copolymères

PVdF, $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$, est un homopolymère thermoplastique qui est synthétisé à partir du monomère de VdF (gaz) par voie radicalaire [37]. Le PVdF est un polymère semi-cristallin et son taux de cristallinité (X_c) dépend de la méthode de synthèse et de sa masse molaire. La température de transition vitreuse (T_g) du PVdF est comprise entre -30°C et -40°C [38] et sa température de fusion (T_f) varie de 160°C à 177°C selon la valeur de X_c du PVdF. Selon les conditions de mise en œuvre et les traitements thermo électromécaniques appliqués, le PVdF peut présenter quatre phases cristallines différentes : α , β , γ et δ . Les phases α , β et γ sont les plus souvent rencontrées la phase δ étant plus anecdotique [39].

I. Bibliographie

Un passage d'une forme à l'autre est possible par recristallisation, dissolution dans un solvant ou chauffage du polymère à haute température figure I.14 [17]. La phase α peut être obtenue par cristallisation à partir du PVdF fondu ou par évaporation de solvants à des températures supérieures à 110°C. Pour des températures d'évaporation de solvant comprises entre 70°C et 110°C, un mélange de phases α et β est principalement obtenu. Enfin, pour des températures inférieures à 70°C, la phase β est obtenue.

Des résultats divergents existent dans la littérature concernant l'attribution des phases obtenues à partir de conditions expérimentales (l'identification est souvent réalisée à l'aide de données infrarouges). Ces variations sont attribuées à la pureté du solvant utilisé ou au substrat sur lequel la solution est déposée. Pour déterminer X_c du PVdF, la diffraction des rayons X (DRX) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont utilisées.

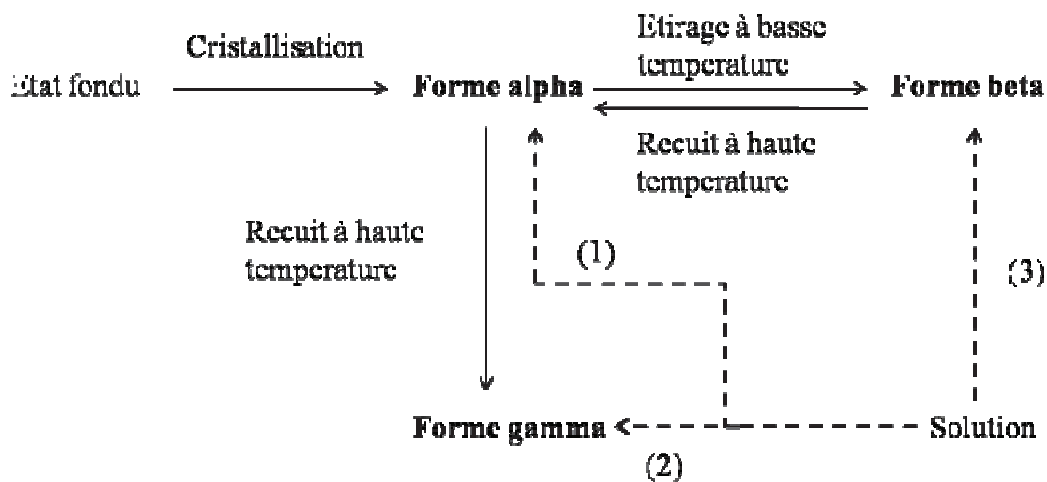


Figure I.14 : Principales formes cristallines du PVdF

Les liaisons (1), (2) et (3) dépendent de la nature chimique du solvant [17]

Dans le cas des copolymères on peut voir que le poly(fluorure de vinylidène) copoly(hexafluorure de propylène), PVdF-HFP (Figure I.15), est également utilisé pour les applications électrochimiques. Généralement, les PVdF présentent un taux de cristallinité de l'ordre de 50%. Pour des copolymères avec HFP, le taux de cristallinité ainsi que les températures de fusion diminuent. Ceci contribue à augmenter le taux de gonflement du polymère (en présence de l'électrolyte) et à diminuer sa tenue mécanique. La température de fusion de PVdF-HFP varie entre 143°C et 154°C selon le taux de HFP.

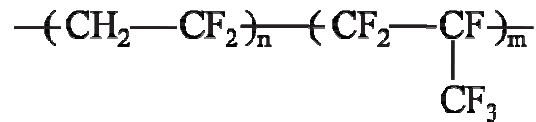


Figure I.15 : Structure du poly(fluorure de vinylidène) co poly(hexafluorure de propylène)

Il existe aussi des copolymères avec le motif de chlorotrifluoroéthylène, CTFE (figure I.16).

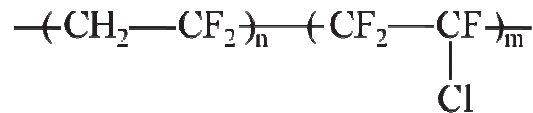


Figure I.16 : Structure du poly(fluorure de vinylidène) co poly(chlorotrifluoroéthylène)

Poly (fluorure de vinylidène-co-chlorotrifluoroéthylène) (PVdF-CTFE) est un copolymère disponible dans le commerce initialement conçu pour les applications des fils et câbles, où une grande flexibilité, un fort allongement et de bonnes résistances au choc à froid sont nécessaires. Sa température de fusion peut être observée à partir de 141°C selon le taux de CTFE dans le PVdF.

I.2.2.2 Les membranes polymères sèches

Ces types des séparateurs sont couramment utilisés dans les batteries au lithium. Ils sont obtenus par dispersion de sel de lithium dans la matrice de polymère. Le poly(oxyéthylène) (POE) et ses copolymères sont parmi les meilleurs polymères pour cette application grâce à la bonne qualité des interfaces séparateur/ électrode.

Ce sont des électrolytes polymères. Ils sont devenus très importants pour l'utilisation dans des dispositifs d'énergie pour des raisons diverses (i) ils ont une bonne tenue au cyclage, (ii) ils ne contiennent aucun liquide dangereux (absence de fuite et d'écoulement), (iii) ils sont très flexibles. Cependant, du fait de leurs hautes cristallinités, ces polymères pèchent par une trop faible conductivité à basse température. En effet, les régions cristallines des polymères semi-cristallins, empêchent les ions de se déplacer librement. C'est pourquoi, des plastifiants ou des copolymères, moins cristallins ou amorphes, ont été utilisés pour pallier ce problème.

I.2.2.3 Les membranes polymères gélifiées

Les membranes gélifiées sont des polymères gonflés par un électrolyte liquide. Ces types de membranes sont largement utilisés pour les applications en batteries au lithium et supercondensateurs [14], [24]. Ces types de membranes peuvent être préparés par voie d'extrusion, d'inversion de phase ou «solvent casting» [21]. Elles peuvent être soit macroporeuses (avec une faible porosité, jusqu'à 40% de porosité) soit denses. Le PVdF et ses copolymères, le POE, le poly(acrylonitrile) (PAN), le PMMA et le poly(vinylchloride) (PVC) sont utilisés dans ce cadre là [24].

Dans le cas des supercondensateurs, les membranes gélifiées à base de PVdF-HFP, PMMA et cellulose sont les plus citées [9], [24], [40].

Un des avantages des membranes gélifiées est leur grande flexibilité, un atout pendant la construction des dispositifs. Par contre, en raison de leur gonflement, leur épaisseur est augmentée, ce qui conduit à augmenter la chute ohmique dans l'électrolyte.

I.2.2.4 Les membranes polymères macroporeuses

Il y a très nombreux travaux concernant l'utilisation des membranes macroporeuses dans les systèmes électrochimiques. Comme nous l'avons discuté dans la section précédente, les membranes commerciales de cellulose et Celgard® sont aussi des membranes macroporeuses. Dans le cas des batteries au lithium, des membranes microporeuses à base de PVdF sont largement étudiées [23], [31-34].

Dans le cas de membranes gélifiées, la membrane est gonflée dans l'électrolyte et ensuite la membrane est insérée dans la batterie. Mais dans le cas de membranes macroporeuses, la membrane est préparée avec une structure suffisamment poreuse sans incorporer l'électrolyte. L'électrolyte est ajouté juste avant la première charge. Comme la batterie est stockée sans électrolyte, cela empêche la contamination par l'humidité (pas de sel hydrophile) et l'auto décharge [41].

Comme il est montré dans la figure I.17, l'électrolyte est surtout stocké dans les pores de la membrane. Selon le solvant et la nature du polymère, la phase polymère de la membrane peut aussi être gonflée par l'électrolyte ; cette contribution étant plus modeste. Cette imprégnation de la phase polymère, par tout ou partie des constituants de l'électrolyte, diminue le taux de cristallinité du polymère et donc la tenue de mécanique. On aurait pu espérer en contrepartie un gain de conductivité apporté par la contribution de la phase polymère gonflée. En fait, cette

I. Bibliographie

contribution à la conductivité reste négligeable [42]. Pour ces types de membranes, la conductivité ne dépend que de la porosité et tortuosité (voir page 27) du séparateur.

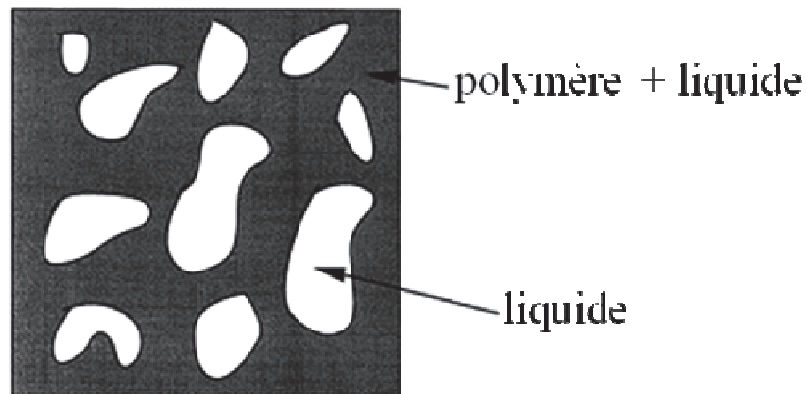


Figure I.17 : La structure de la membrane macroporeuse [32]

I.2.2.5 Procédés de mise en œuvre des membranes poreuses

I.2.2.5.1 Voie Extrusion

Les méthodes pour fabriquer les membranes macroporeuses par extrusion peuvent être divisées en deux procédés : (i) la voie sèche et (ii) la voie humide. Les deux méthodes incluent une étape d'extrusion pour élaborer des films minces et emploient une ou plusieurs étapes d'orientation pour moduler la porosité et augmenter la tenue mécanique.

Par voie sèche, le polymère est extrudé et recuit. Ce processus est effectué au-dessus du point de fusion du polymère. Quand le film sort de l'extrudeuse, il est tiré dans l'axe perpendiculaire à la direction de l'extrudeuse (Figure I.18). Les membranes Celgard[®] sont préparées par cette technique.

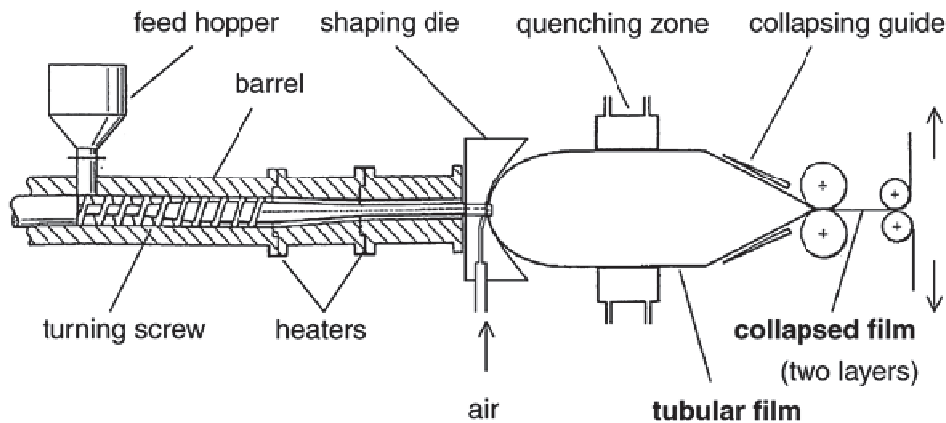


Figure I.18 : Fonctionnement d'une extrudeuse pour la préparation des membranes macroporeuses [21]

Pour le processus par voie humide, il est nécessaire initialement de préparer un mélange des polymères avec de l'huile de paraffine et d'autres additifs qui, après extrusion, permettent d'obtenir le film gélifié. En extrayant l'huile et d'autres additifs avec un solvant volatil, puis en lavant la membrane extrudée par un solvant volatile (élimination de la paraffine et des additifs) on obtient la structure macroporeuse.

Les séparateurs faits par voie sèche montrent généralement un pore de fente distinct et une microstructure droite, tandis que ceux faits par voie humide ont connecté des pores sphériques ou elliptiques (Figure I.19).

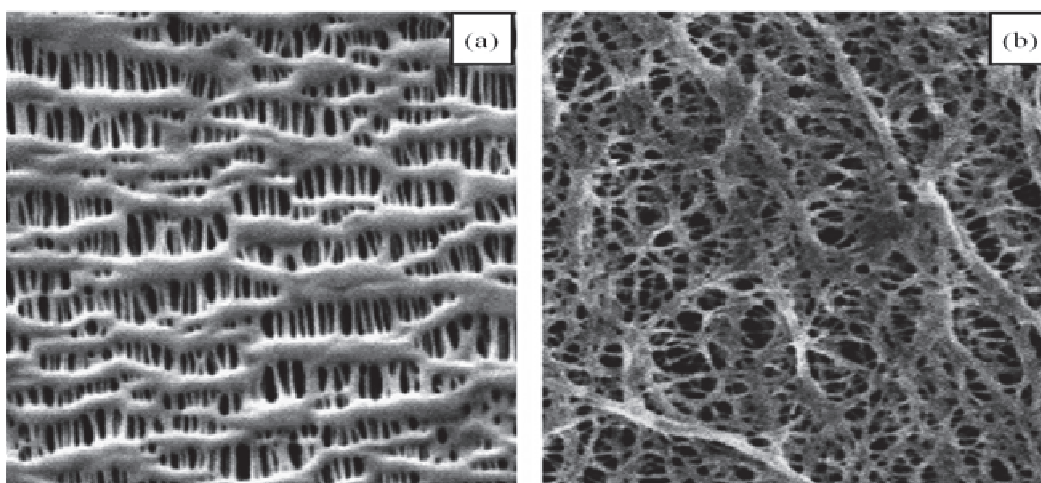


Figure I.19 : Structures des membranes polyoléfiniques macroporeuses par voie (a) sec et (b) humide [21]

I. Bibliographie

I.2.2.5.2 Voie Inversion de phase

Le procédé le plus commun pour préparer les membranes macroporeuses est basé sur la technique d'inversion de phase [21], [23], [30], [32-34]. Ce procédé peut être réalisé par l'évaporation sélective ou l'immersion de la membrane dans un non-solvant. Dans le cas de l'évaporation, le polymère est solubilisé dans un mélange d'un solvant et non-solvant. Le point d'ébullition du solvant doit être inférieur à celui du non-solvant. Ainsi l'évaporation du solvant avant le non-solvant provoque la précipitation du polymère dans le non-solvant conduisant à la formation des macropores.

Dans le cas de la méthode d'immersion, le polymère est dissous dans son solvant et immergé dans un bain de non-solvant. Des pores micrométriques sont formés par la précipitation du polymère.

Il a été prouvé que ces deux méthodes ci-dessus mènent à une structure poreuse asymétrique, dépendant de nombreux facteurs comme la nature et la concentration du polymère, le type du bon solvant et le non-solvant, la température de solution, etc.

Dans la plupart des cas, les membranes ont une structure poreuse ouverte et la morphologie ressemble à une structure dentelle (Figure I.20).

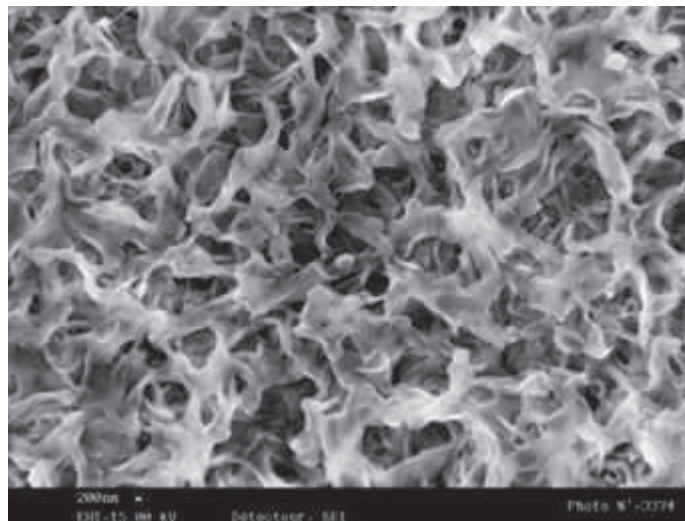


Figure I.20 : Morphologie de la membrane PVdF préparé par inversion de phase [41]

Dans notre étude, les membranes sont préparées par inversion de phase qui sera détaillée dans le chapitre III.

I.3 Influence de la nature du système électrolyte/séparateur sur la conductivité ionique :

Les séparateurs peuvent être caractérisés par leur structure (cristallinité, épaisseur, porosité, stabilité chimique, etc.) et leurs propriétés fonctionnelles (résistivité électrique, perméabilité, nombre de transport, tortuosité, etc.) [43]. Il est utile et intéressant de caractériser leurs structures (tortuosité, porosité, nature du polymère, etc.) pour établir une corrélation entre ces propriétés et leur incidence sur les performances, c'est-à-dire les propriétés mécaniques et conductivités ioniques dans les milieux poreux.

Généralement la conductivité de l'électrolyte sans membrane est très supérieure à celle de l'électrolyte incorporé dans la membrane. Cette diminution est liée d'une part aux interactions solvant /séparateur/sel et, d'autre part, à la porosité de la membrane, distribution et tailles des pores de la membrane, mouillabilité, tortuosité, etc.

Dans cette partie, nous allons donc donner les définitions de quelques paramètres relatifs à ces aspects.

I.3.1 Nombre de MacMullin

Le nombre de MacMullin (N_M) est utilisé pour prévoir l'influence du séparateur sur la performance du dispositif. Nous pouvons simplement le définir par le rapport entre la conductivité de l'électrolyte (σ_0) et celle d'une membrane (σ_{eff}) [31].

$$N_M = \frac{\sigma_0}{\sigma_{eff}} \quad (eq. I.5)$$

Le nombre de MacMullin décrit la contribution relative d'un séparateur à la résistance globale de l'électrolyte+séparateur. Il est presque indépendant de l'électrolyte utilisé, et de l'épaisseur du matériau. Il suppose la bonne mouillabilité du séparateur par l'électrolyte utilisé [43].

I.3.2 La tortuosité

La tortuosité est définie comme le rapport entre la longueur moyenne effective capillaire et l'épaisseur de séparateur [43]. Cela veut dire qu'elle caractérise la différence entre le chemin réel (l) des ions dans le milieu poreux et l'épaisseur de la membrane (e). Le facteur de tortuosité, (τ) d'un séparateur peut être exprimé avec :

$$\tau = \frac{l}{e} \quad (eq. I.6)$$

La tortuosité est une propriété d'un milieu poreux, qui décrit qualitativement la conductivité moyenne des pores de la membrane. Il est habituellement défini par des mesures de

I. Bibliographie

conductivité. Avec la connaissance de la résistance de l'électrolyte et d'une mesure de la résistance de la membrane de l'échantillon, l'épaisseur, la surface et la porosité (ϵ_p), la tortuosité de la membrane peut être calculée à partir du nombre de MacMullin [31]:

$$\tau^2 = N_M \times \epsilon_p \quad (eq.I.7)$$

Ce paramètre est largement utilisé pour décrire le transport ionique en fournissant des informations sur les effets du blocage des pores. Par exemple une valeur de tortuosité = 1, décrit une morphologie poreuse idéale avec des pores cylindriques et parallèles [43]. Ce type de tortuosité n'est évidemment jamais obtenu. Généralement les valeurs de la tortuosité varient entre 1,9-3,2 [41], [44].

I.4 Conclusions

Du fait de leurs très fortes puissances spécifiques, les supercondensateurs peuvent, dans des applications ne demandant pas de fortes densités d'énergie, être une alternative aux batteries. Dans d'autres applications le supercondensateur peut être hybridé à une batterie ou une pile à combustible pour assurer, par exemple, des pics de puissance.

Les hautes valeurs de capacité spécifique accessibles par la technologie supercondensateurs sont les EDLC et le pseudo condensateur. Les EDLC permettent d'obtenir des bonnes capacités de stockage de charge grâce à des électrodes de haute surface spécifique.

Les composants fonctionnels cruciaux d'un supercondensateur sont les électrodes, l'électrolyte et le séparateur. Les propriétés de surface du matériel d'électrode ont un impact significatif sur la capacité spécifique, comme sur les propriétés chimiques si la pseudocapacité est mise en jeu. Le carbone activé est actuellement le matériel le plus utilisé, les polymères conducteurs électroniques étant une alternative prometteuse. Les oxydes métalliques représentent aussi une voie d'avenir.

Le choix de l'électrolyte a aussi un effet significatif sur la puissance et sur la capacité spécifique. Les électrolytes aqueux ont des meilleures conductivités que les électrolytes organiques, mais ils pêchent par une tension de fonctionnement trop faible. Les électrolytes de référence pour supercondensateurs organiques sont les solutions molaires de tétraéthylammonium tetrafluoroborate dans l'acétonitrile ou le carbonate de propylène.

I. Bibliographie

Les propriétés du séparateur jouent un rôle critique sur la performance des cellules. Leur structure doit permettre le passage des ions mais prévenir les courts-circuits. Le séparateur commercial initialement développé pour EDLC est à base de membranes de cellulose.

Le poly(fluorure de vinylidène) et ses copolymères sont des alternatives à l'emploi de cellulose, permettant de réaliser des membranes avec une bonne morphologie (porosité élevée, moins de tortuosité). De plus, ces membranes montrent une bonne affinité avec les électrolytes, ce qui devrait faciliter la préparation des cellules.

Références

- [1] P. Azaïs, Thèse Université d'Orléans, 2003.
- [2] A. Nishino, *J. power sources*, **60**, 137, 1996.
- [3] B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Us, 1999.
- [4] A. D. Pasquier, I. Plitz, J. Gural, F. Badway, and G. G. Amatucci, *J. Power Sources*, **136**, 160, 2004.
- [5] A. Burke, *J. power sources*, **91**, 37, 2000.
- [6] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma, E. Lust and A.F. Burke, *J. Power Sources*, **162**, 146, 2006.
- [7] P. Sivaraman, V. R. Hande, V. S. Mishra, and C. Rao, *J. Power Sources*, **124**, 351, 2003.
- [8] P. Sivaraman, S. K. Rath, V. R. Hande, A. P. Thakur, M. Patri, and A. B. Samui, *Synthetic Metals*, **156**, 1057, 2006.
- [9] S. Yamazaki, A. Takegawa, Y. Kaneko, J.-ichi Kadokawa, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *Electrochem. Communications*, **11**, 68, 2009.
- [10] C. C. Hu and C. C. Wang, *J. Power Sources*, **125**, 299, 2004.
- [11] P. Soudan, J. Gaudet, D. Guay, D. Bélanger, and R. Schulz, *Chem. Mater*, **14**, 1210, 2002.
- [12] T. Liu, W. G. Pell, and B. E. Conway, *Electrochimica Acta*, **42**, 3541, 1997.
- [13] P. Sivaraman, A. Thakur, R. K. Kushwaha, D. Ratna, and A. B. Samui, *Electrochemical and solid-state letters*, **9**, A435, 2006.
- [14] S. K. Tripathi, A. Kumar, and S. A. Hashmi, *Solid state ionics*, **177**, 2979, 2006.
- [15] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, and J. P. Ferraris, *J. power sources*, **47**, 89, 1994.
- [16] R. Kötz and M. Carlen, *Electrochimica Acta*, **45**, 2483, 2000.
- [17] D. Djian, *thèse INPG*, 2005.
- [18] M. Ue, K. Ida, and S. Mori, *J. the Electrochemical Society*, **141**, 2989, 1994.
- [19] Z. Zhang, Y. Lai, J. Li, and Y. Liu, *J. Central South University of Technology*, **16**, 247, 2009.
- [20] J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. the Electrochemical Society*, **144**, 2417, 1997.
- [21] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **164**, 351, 2007.
- [22] S. Panero, A. Clemente, and E. Spila, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1285, 1996.
- [23] H. Huang et S. L. Wunder, *J. Power Sources*, **97**, 649, 2001.
- [24] A. M. Stephan, *European Polym. Journal*, **42**, 21, 2006.

I. Bibliographie

- [25] K. Valta, J. Keskinen, E. Sivonen, P. Kauranen, T. Kololuoma, and A. Maaninen, *International patent application n° PCT/FI2009/000005*, 2009.
- [26] S. Frisk, P. Arora, and T. Norton, *International patent application n° PCT/ US2008/ 08276*, 2009.
- [27] Timothy Lawrance Wade, Thèse The University of Melbourne, 2006.
- [28] K. Tonurist, A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, and E. Lust, *J. Electrochemical Society*, **156**, A334, 2009.
- [29] L. Shi, R. Wang, Y. Cao, C. Feng, D. T. Liang, and J. H. Tay, *J. Memb. Sci.*, **305**, 215, 2007.
- [30] A. Manuel Stephan and Y. Saito, *Solid State Ionics*, **148**, 475, 2002.
- [31] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, and H. Lignier, *J. Power Sources*, **187**, 575, 2009.
- [32] F. Boudin, X. Andrieu, C. Jehoulet, and I. I. Olsen, *J. Power Sources*, **81-82**, 804, 1999.
- [33] A. Du Pasquier, P. C. Warren, D. Culver, A. S. Gozdz, G. G. Amatucci, and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **135**, 249, 2000.
- [34] J. H. Cao, B. K. Zhu, G. L. Ji, and Y. Y. Xu, *J. Memb. Sci.*, 266, 102, 2005.
- [35] G. L. Ji, B. K. Zhu, Z. Y. Cui, C. F. Zhang, and Y. Y. Xu, *Polym.*, **48**, 6415, 2007.
- [36] J. H. Cao, B. K. Zhu, and Y. Y. Xu, *J. Memb. Sci.*, **281**, 446, 2006.
- [37] C. Tourtnut, *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, **3**, A3390, 1990.
- [38] A. Linares and J. L. Acosta, *European Polym. Journal*, **33**, 467, 1997.
- [39] B. B. Sauer, W. G. Kampert, E. Neal Blanchard, S. A. Threefoot, and B. S. Hsiao, *Polym.*, **41**, 1099, 2000.
- [40] M. Selvakumar, D. K. Bhat, and N. Surathkal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 594, 2008.
- [41] J. Saunier, W. Gorecki, F. Alloin, and J. Y. Sanchez, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2487, 2005.
- [42] J. Saunier, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and B. Barriere, *J. Polym. Sci., Part B*, **42**, 532, 2004.
- [43] P. Arora and Z. J. Zhang, *Chem. Rev*, **104**, 4419, 2004.
- [44] I. V. Thorat, D. E. Stephenson, N. A. Zacharias, K. Zaghbi, J. N. Harb, and D. R. Wheeler, *J. Power Sources*, **188**, 592, 2009.

CHAPITRE II

Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre de bibliographie il y a différents types de séparateurs commerciaux qui sont plus fréquemment utilisés dans les accumulateurs et dans les supercondensateurs.

En vue de l'objectif de cette étude, il est très important de connaître les caractéristiques des membranes commerciales afin de comparer les résultats obtenus avec ceux des membranes que nous étudions. De plus, l'influence de la morphologie des séparateurs (taille des pores, porosité, etc.) sur les performances des supercondensateurs sera également étudiée.

Nous avons choisi trois membranes qui sont largement utilisées sur le marché : Celgard[®] 2500 (elle est plutôt utilisée dans les accumulateurs), cellulose (elle est plutôt utilisée dans les supercondensateurs) et Millipore[®] HVHP (utilisée pour la filtration).

II.1 Morphologie des séparateurs poreux commerciaux

II.1.1 Celgard[®] 2500

Le séparateur poreux Celgard[®] 2500 est un produit monocouche de polypropylène (PP), préparé par voie sèche ce qui veut dire qu'il est étiré après son extrusion. Son application est essentiellement dans les systèmes à charge rapide et basse température pour les batteries lithium ion.

La structure de la membrane présente des pores allongés et orientés dans la même direction et cette direction est dans le sens de l'étirement (Figure II.1).

Son épaisseur est 25 μ m et le diamètre de ses pores est en moyenne 0,064 μ m. Elle a une porosité de 55%. Ces valeurs sont celles de la fiche du produit. Nous n'avons pas pu prendre l'image de cette membrane mais nous donnerons une image de cette membrane provenant d'une étude précédente. [1].

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

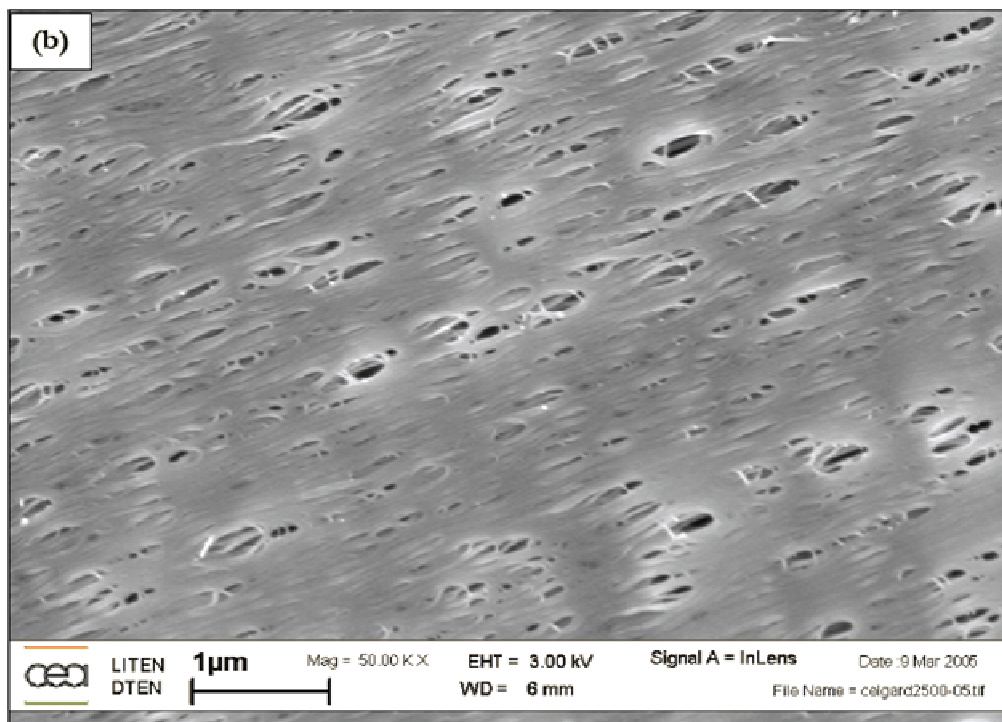
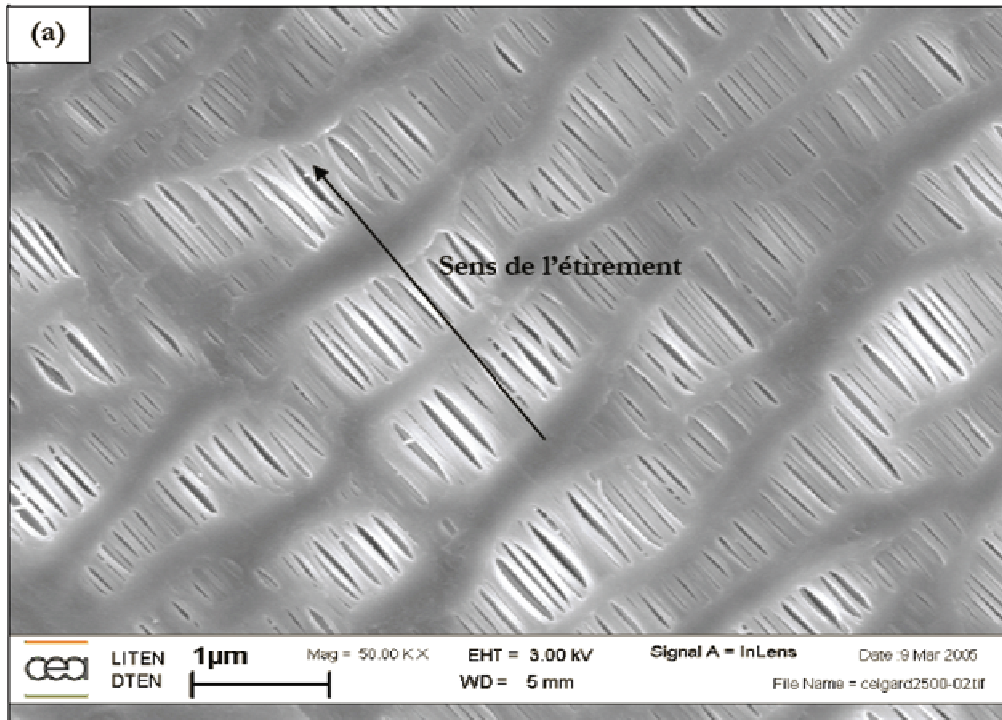


Figure II.1 : Image MEB de séparateur Celgard® 2500 (a) surface, (b) coupe transversale MEB-FEG, grossissement x50000 [1]

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

II.1.2 Cellulose

Ce séparateur a été fourni par BATSCAP. C'est un séparateur à base de papier qui est actuellement utilisé dans les supercondensateurs.

Pour ce séparateur il est difficile de parler de pores d'une dimension donnée parce que sa morphologie est un enchevêtrement des fibres de cellulose (Figure II.2).

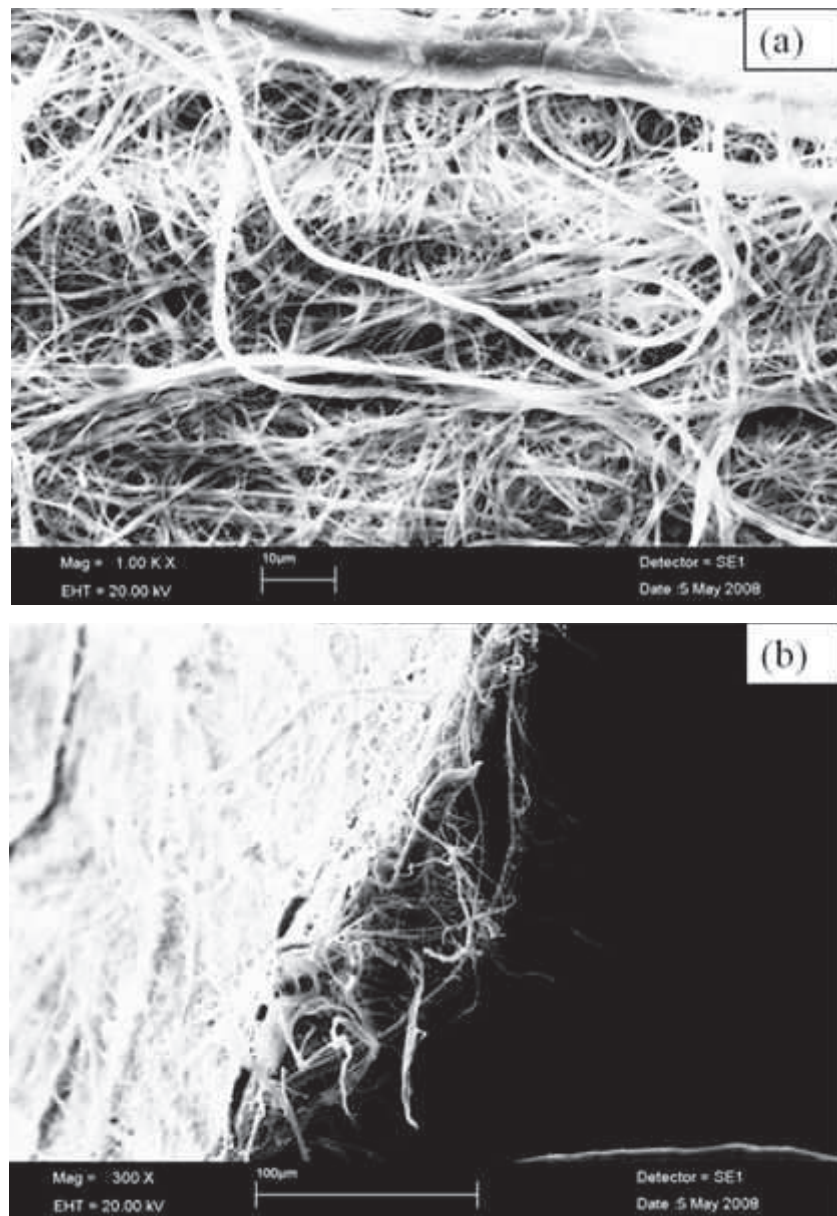


Figure II.2 : Image MEB de séparateur de cellulose (a) surface (x1000), (b) coupe (x300)

II.1.3 Millipore[®]

Millipore[®] HVHP est une membrane qui est préparée par voie immersion-précipitation à partir d'une solution de 16 à 19% de PVdF dans l'acétone qui est immergée dans un mélange acétone/eau (80/20) [2].

Cette membrane a une structure microporeuse (porosité 68-74%) (Figure II.3) avec des tailles de pores d'environ 0,45 μm [3], [4].

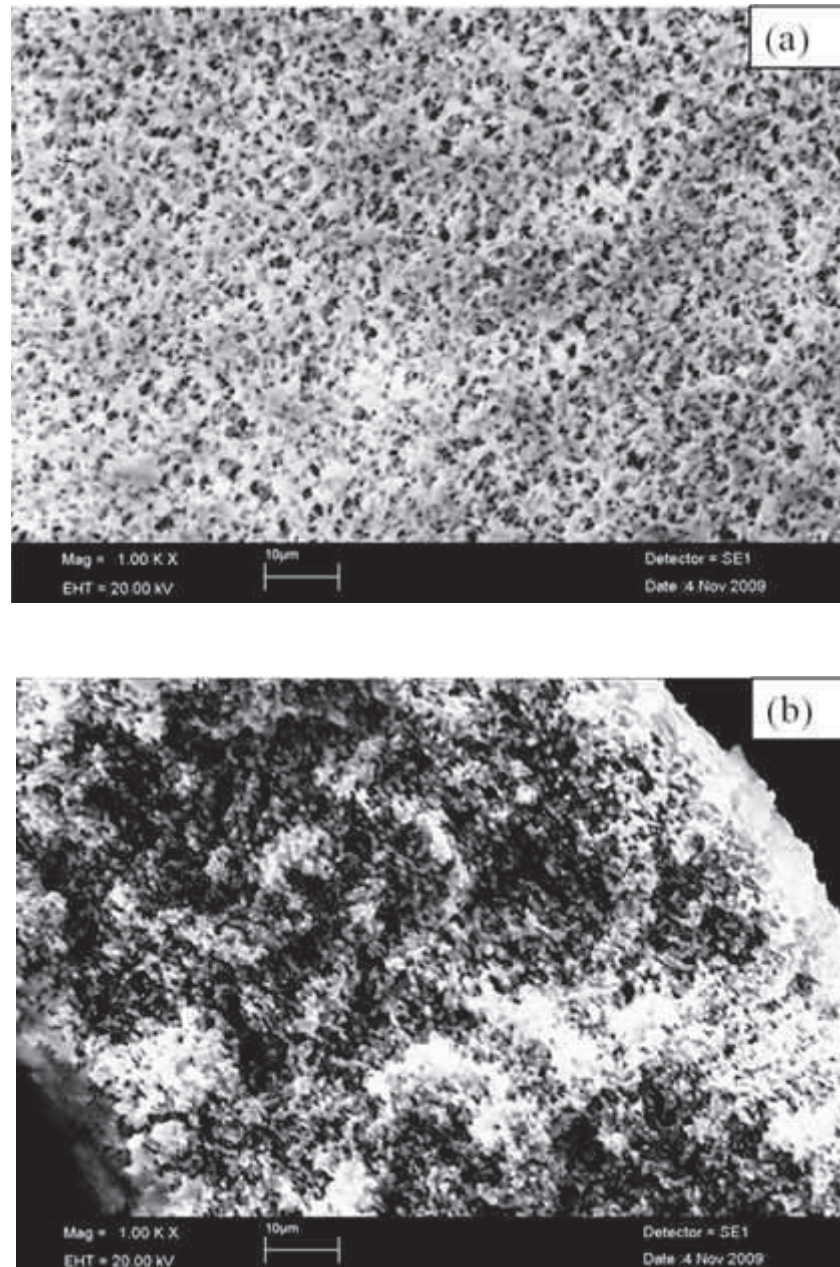


Figure II.3 : Image MEB de millipore[®] (a) surface, (b) coupe
Grossissement x 1000

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

Pour pouvoir mieux comparer les membranes commerciales, leurs propriétés de morphologie sont récapitulées dans le tableau II.1. Nous voyons que la membrane Celgard[®] a les plus petits pores avec une porosité plus faible que les autres membranes commerciales.

Tableau II.1 : Comparaison des propriétés morphologiques des séparateurs

Séparateur	Matrice	Taille des pores par MEB (µm)	Taille des pores fournisseur (µm)	Porosité mesurée par pesée (%)	Porosité fournisseur (%)
Celgard [®] 2500	PP	0,05*	0,064	56±3	55
Cellulose		-	-	65±5	70±5
Millipore [®] HVHP	PVdF	0,5±0,5	0,45	68±4	70

* Cette valeur a été tirée de la thèse de Damien Djian [1]

II.2 Etude par DSC des séparateurs

Connaitre les propriétés thermiques des membranes a une grande importance pour leurs applications. La morphologie de la membrane doit être stable entre -30°C et 70°C (la gamme de température d'utilisation des batteries et supercondensateurs). De plus pour éviter tout danger d'explosion la résistance interne doit augmenter en cas d'échauffement du dispositif. Cette augmentation de résistance interne est due à un colmatage des pores et donc à une chute de la conductivité. Ce phénomène est appelé l'effet shut-down.

Nous avons étudié les propriétés thermiques des membranes commerciales, Celgard[®] 2500 et Millipore[®] HVHP, par DSC modulée qui nous a permis de déterminer la température de fusion de la membrane (T_f) et de calculer le taux de cristallinité (X_c) grâce à l'équation suivante :

$$X_c \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m\ 100\%}} \times 100 \quad (\text{eq. II.1})$$

où ΔH_m est l'enthalpie de fusion de la membrane et où $\Delta H_{m\ 100\%}$ est l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin.

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

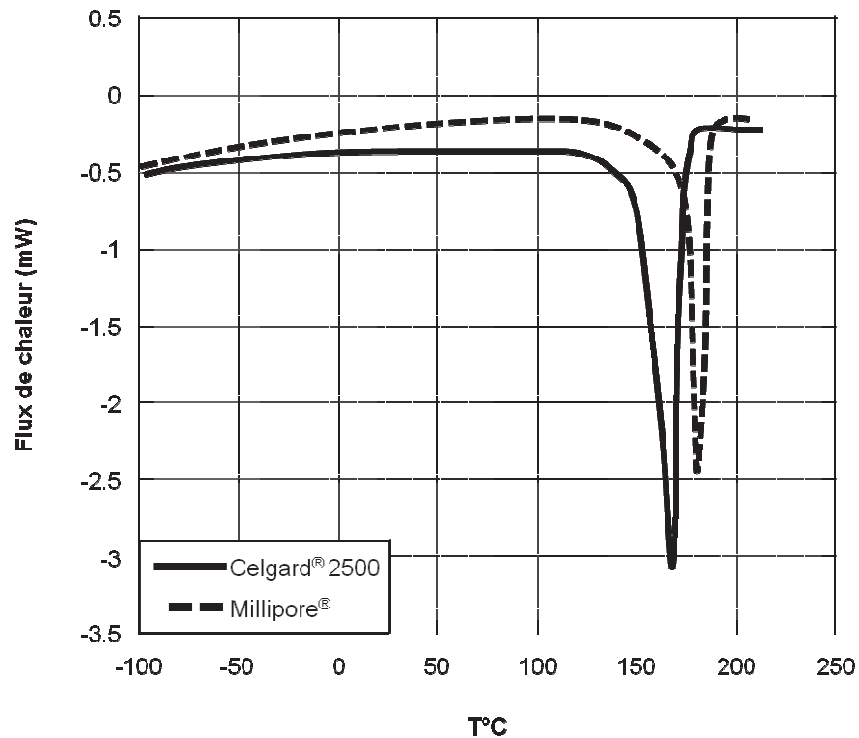


Figure II.4 : Courbes de DSC modulée de Celgard® 2500 et Millipore® HVHP

Les enthalpies de fusion du polypropylène (PP) et PVDF 100% cristallin ont été prises dans ce travail égales à 210 J/g [5] et 104,5 J/g [6] et les taux de porosités ont été calculées 48% et 51% respectivement (tableau II.2).

Tableau II.2 : Caractéristiques de fusion de membranes commerciales

Propriété	Séparateur	
	Celgard 2500	Millipore
T_f (°C)	167	179
ΔH_m	101	53
χ_s %	48	51

Les températures de fusions sont élevées, ce qui permet de travailler dans une large fenêtre de température. Elles gardent leur morphologie poreuse jusqu'à environ 130°C.

Nous n'avons pas de résultat de DSC pour la membrane cellulose car nous ne pouvons pas déterminer le cristallinité de la cellulose par DSC.

II.3 Tenue mécanique des membranes

Les propriétés mécaniques des membranes constituent également un facteur très important à considérer car le séparateur doit assurer la séparation des électrodes jusqu'à ces températures. La mise en œuvre des membranes joue un rôle très important sur la tenue mécanique. De plus les interactions entre le séparateur et le solvant peuvent aussi avoir une influence sur les propriétés mécaniques.

Nous avons déterminé les propriétés mécaniques des séparateurs secs et séparateurs + électrolyte par analyse mécanique dynamique (DMA) qui nous informe sur le comportement aux petites déformations, et puis nous avons aussi testé les séparateurs secs par traction qui nous informe sur le comportement aux grandes déformations.

Les caractérisations des membranes par DMA ont été faites avec un appareil TA Instrument Q800 entre -100°C et 200°C avec vitesse d'échauffement de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les mesures ont été réalisées à une fréquence constante (1Hz) et l'amplitude a été choisie selon leur domaine linéaire viscoélastique.

Les caractérisations des membranes par traction ont été faites à 25°C avec une force de capteur 20N, vitesse d'étirement 0,1 mm/min.

II.3.1 Les tests sur Celgard[®] 2500

Sur la courbe de DMA (Figure II.5), nous pouvons observer une relaxation à -11°C (T_{α}) qui est reliée à sa température de transition vitreuse (T_g) en accord avec la littérature [7]. De plus, nous avons observé que l'élaboration du séparateur Celgard[®] conduit à une anisotropie mécanique. Comme ils sont étirés dans le sens de l'extrusion, la tenue mécanique dans le sens d'étirement est différente de celle mesurée dans l'axe perpendiculaire. Ce comportement a été également mis en évidence par les études en traction (Figure II.6).

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

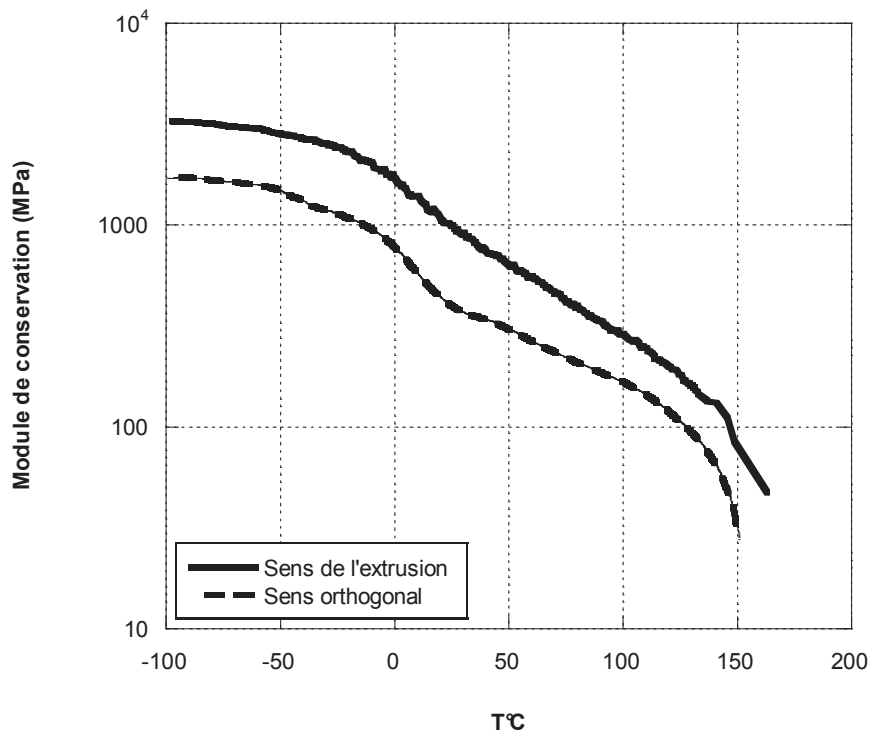


Figure II.5 : Module de conservation (E') du Celgard® 2500 en fonction de la température.

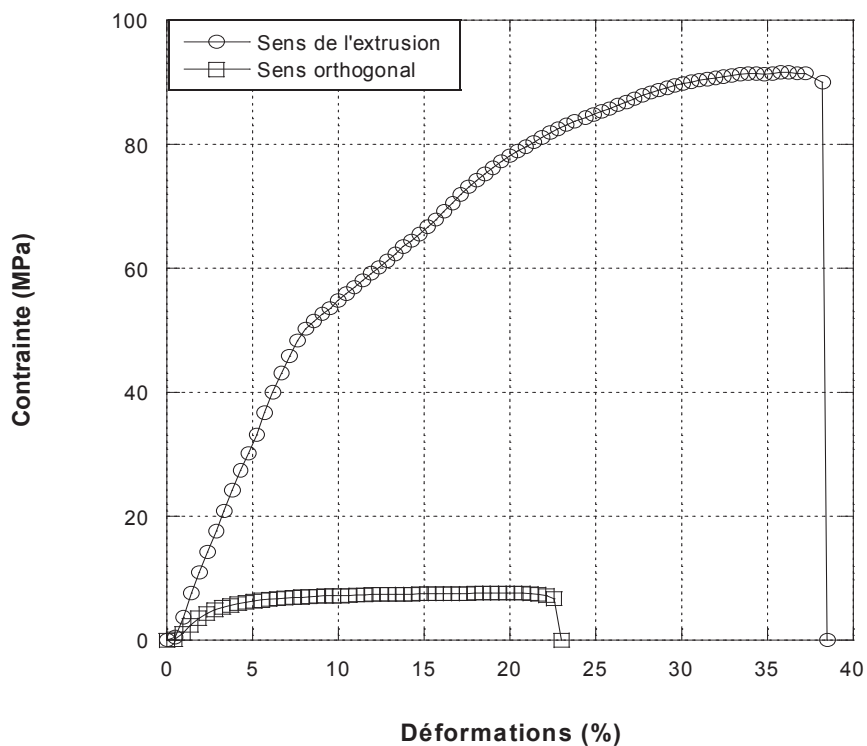


Figure II.6 : Essais de traction à 25°C sur le Celgard® 2500 dans le sens de l'extrusion et dans le sens orthogonal.

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

Comme nous le voyons sur la courbe de traction, dans le sens de l'extrusion, la force à la rupture est supérieure d'un facteur 10 à celle dans le sens orthogonal. Concernant la déformation à la rupture, on remarque que dans le sens de l'extrusion la rupture est observée pour une traction supérieure à celle obtenue dans le sens orthogonal. Ces résultats sont en accord avec la littérature [1], [5]. Nous donnerons les résultats collectifs de DMA et la traction dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Module de conservation (E'), module de Young (E), force et déformation à la rupture pour deux sens différents de Celgard[®] 2500 à 25°C

Sens de la membrane	E' (MPa)	E (MPa)	Force à la rupture (N)	Déformation à la rupture %
extrusion	995 ± 5	780	$10,9 \pm 0,2$	$38,3 \pm 0,6$
orthogonal	390 ± 3	276	$1 \pm 0,1$	$22,5 \pm 0,4$

Nous pouvons aussi voir que la mise en œuvre de la membrane Celgard[®] conduit à une orientation des chaînes différente. Ceci est illustré par la courbe de traction, dans le sens extrusion, l'échantillon présentant une déformation élastique puis un comportement plastique avant la rupture. En revanche, un tel comportement n'est pas observé dans le sens orthogonal. Ce comportement a été montré dans la thèse de Damien Djian [1].

II.3.2 Les tests sur cellulose

La caractérisation de la membrane cellulose par DMA n'a pas pu être obtenue parce que la membrane se casse pendant le paramétrage de l'appareil. Nous allons donc seulement fournir les résultats de la traction pour cette membrane (Figure II.7).

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

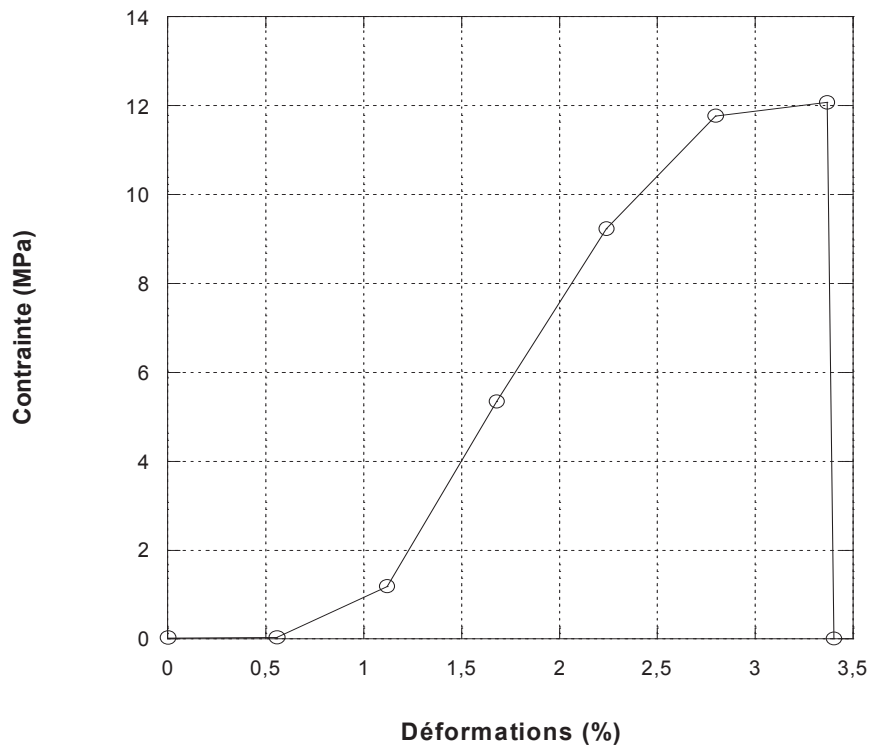


Figure II.7 : Essais de traction sur la membrane de cellulose à 25°C

La membrane de cellulose ne montre pas d'asymétrie. Son module ne change donc pas avec le sens de l'étirement. Par contre, nous voyons qu'il y a peu de déformation (3%). Un des avantages de ce type de membranes est qu'elle est flexible et présente une forte porosité. Ces membranes sont donc facilement enroulables sans déformation de structure.

Tableau II.4 : Module de conservation (E'), module de Young (E), force et déformation à la rupture pour la membrane de cellulose à 25°C

membrane	E' (MPa)	E (MPa)	Force à la rupture (N)	Déformation à la rupture %
Cellulose	-	345	$1 \pm 0,1$	$3 \pm 0,1$

II.3.3 Les tests sur Millipore®

En raison de sa préparation par inversion de phase, il y a un sens de balayage pour couler la membrane qui contribue à une asymétrie dans la structure de la membrane ; ceci a une incidence sur les propriétés mécaniques des membranes millipores mais la différence n'est pas aussi importante que ce qui a été observé pour le Celgard® 2500. Nous pouvons observer ce comportement par DMA et par traction (Figure II.8 et II.9).

Sur la courbe de DMA, nous pouvons aussi observer T_{α} à -38°C qui est proche de son T_g (-35°C). La tenue mécanique de cette membrane décroît fortement à une température proche de sa fusion (179°C).

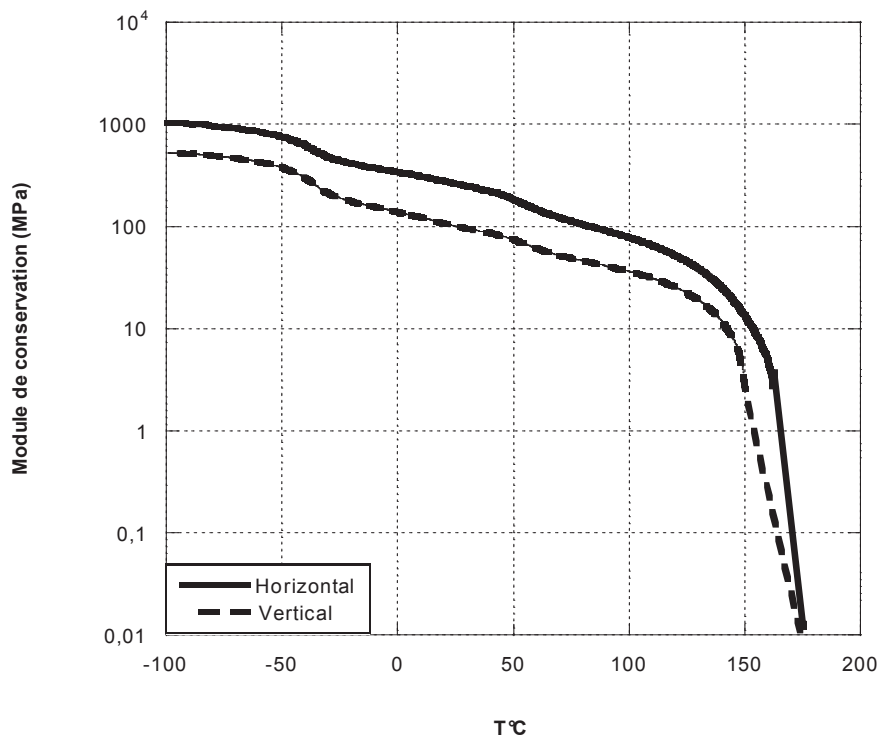


Figure II.8 : Module de conservation (E') de Millipore® en fonction de la température.

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

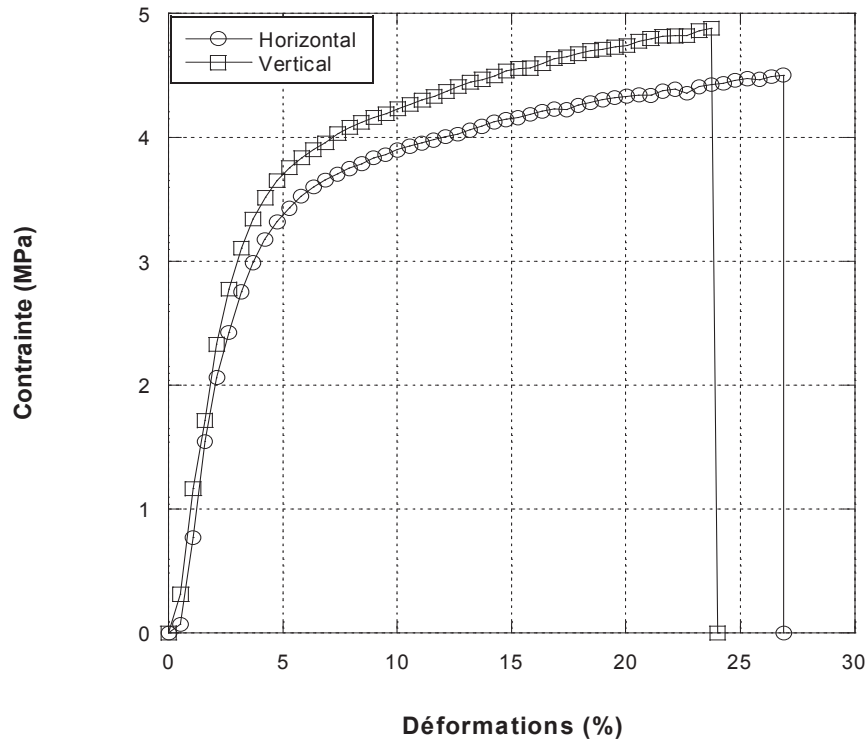


Figure II.9 : Essais de traction à 25°C sur le Millipore® dans les deux sens.

La membrane Millipore® a une déformation du même ordre de grandeur que celle de Celgard®, elle montre une déformation jusqu'à 27% (Comparativement 37% pour le Celgard®). L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Module de conservation (E'), module de Young (E), force et déformation à la rupture pour deux sens différents de Millipore® à 25°C

Sens de la membrane	E' (MPa)	E (MPa)	Force à la rupture (N)	Déformation à la rupture %
Sens 1	230 ± 2	198	$3 \pm 0,1$	$27 \pm 0,2$
Sens orthogonal	105 ± 4	110	$3,4 \pm 0,1$	$24 \pm 0,1$

Afin de comparer quantitativement les comportements mécaniques pour chaque membrane commerciale, nous devons prendre en compte leurs porosités. La contrainte (σ) est calculée avec la relation :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{eq. II.2})$$

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

où F est la force, et S_0 est la surface de l'éprouvette calculée selon:

$$S_0 = l \times e \times (1 - \varepsilon_p) \quad (\text{eq. II.3})$$

où S_0 correspond à une surface équivalente de membrane sans porosité, l est la largeur initiale de l'éprouvette et e son épaisseur. Nous avons donné les propriétés mécaniques mesurées et calculées dans le tableau suivant :

Tableau II.6 : Contrainte à la rupture des membranes commerciales calculée en prenant en compte leur porosité

membrane	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Porosité (%)	Force à la rupture (N)	Contrainte à la rupture (MPa)
Celgard [®] 2500	6,2	0,024	56±3	10,9 ± 0,2	127 ± 4
Cellulose	6,2	0,03	65±5	1 ± 0,1	8,3 ± 0,3
Millipore [®] HVHP	6,2	0,105	68±4	3± 0,1	6,8 ± 0,2

Nous observons que la membrane Millipore[®] montre une contrainte à la rupture inférieure à celle des autres membranes. Ce comportement peut être expliqué par son plus haut taux de cristallinité. En général, plus les matériaux sont cristallins, plus ils sont fragiles donc plus faible est la force de rupture.

II.4 Conductivité ionique

Les conductivités ont été réalisées principalement en présence d'un électrolyte contenant le sel de tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF₄ à 1 mol/L) dans l'acétonitrile (AN) (E_{L1}) et le carbonate de propylène (PC) (E_{L2}). Comme le Celgard[®] 2500 est une membrane commerciale largement utilisée pour les batteries au lithium, nous avons aussi déterminé sa conductivité dans l'électrolyte contenant 1 mol/L de hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) dans le mélange (1:1 en volume) des solvants carbonate d'éthylène (EC) et carbonate de diéthylène (DEC) (E_{L3}) : mélange choisi pour sa faible viscosité et sa haute constante diélectrique [8-10].

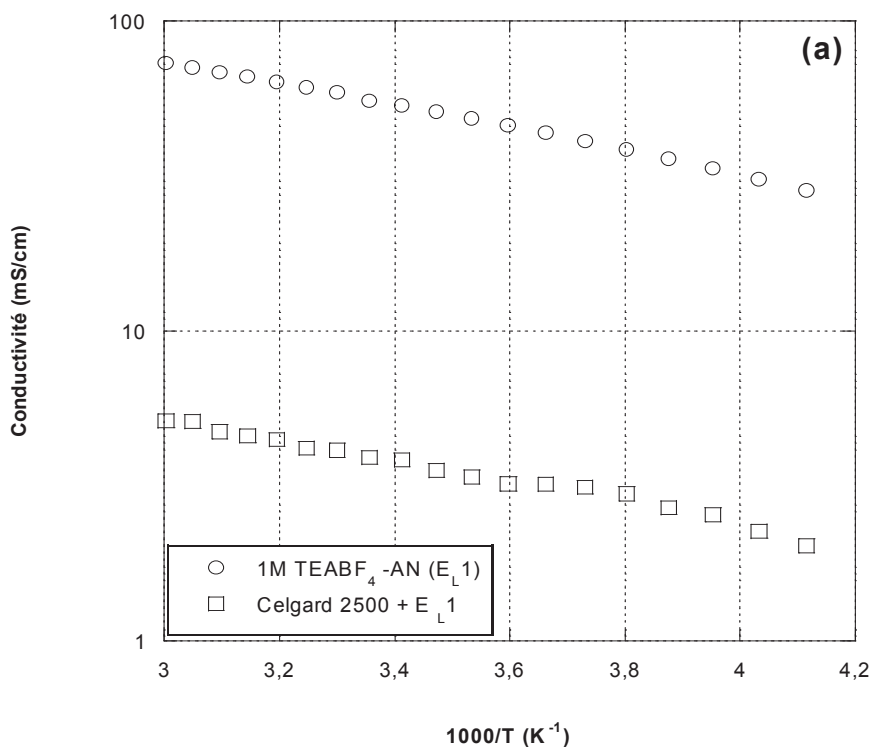
Comme nous l'avons vu précédemment, les conductivités des électrolytes liquides sans séparateur sont plus élevées que celles mesurées avec séparateur. Nous pouvons expliquer ce comportement avec deux approches. La première concerne l'effet de la porosité. Si nous

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

acceptons que dans l'électrolyte liquide les ions ne rencontrent aucun obstacle à leur déplacement, la porosité du séparateur va constituer un obstacle diminuant la conductivité. Par contre la diminution de la conductivité n'évolue pas linéairement avec la porosité du fait de la tortuosité. Pour expliquer ce phénomène nous avons utilisé les deux paramètres (N_M et τ) dans le chapitre I. Donc, dans cette partie nous fournirons les conductivités des ensembles électrolyte + membranes commerciales et les valeurs de N_M et τ .

II.4.1 Les mesures sur Celgard[®] 2500

La préparation des électrolytes liquides et des membranes pour les mesures de conductivité ont été détaillées dans la partie expérimentale. La figure II.10 montre les résultats de conductivité de Celgard[®] 2500 pour E_{L1} et E_{L3} . Nous observons que la variation de la conductivité en fonction de la température est plus notable avec l'électrolyte $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}$ qu'avec $\text{TEABF}_4\text{-AN}$. Par contre dans les deux cas, il y a une chute importante de conductivité à partir de -15°C ($\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}$) et -25°C ($\text{TEABF}_4\text{-AN}$) tant pour les électrolytes que pour les ensembles membrane + électrolyte membrane. Ces diminutions résultent de la cristallisation des électrolytes qui diminue les mobilités des ions et donc la conductivité.



II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

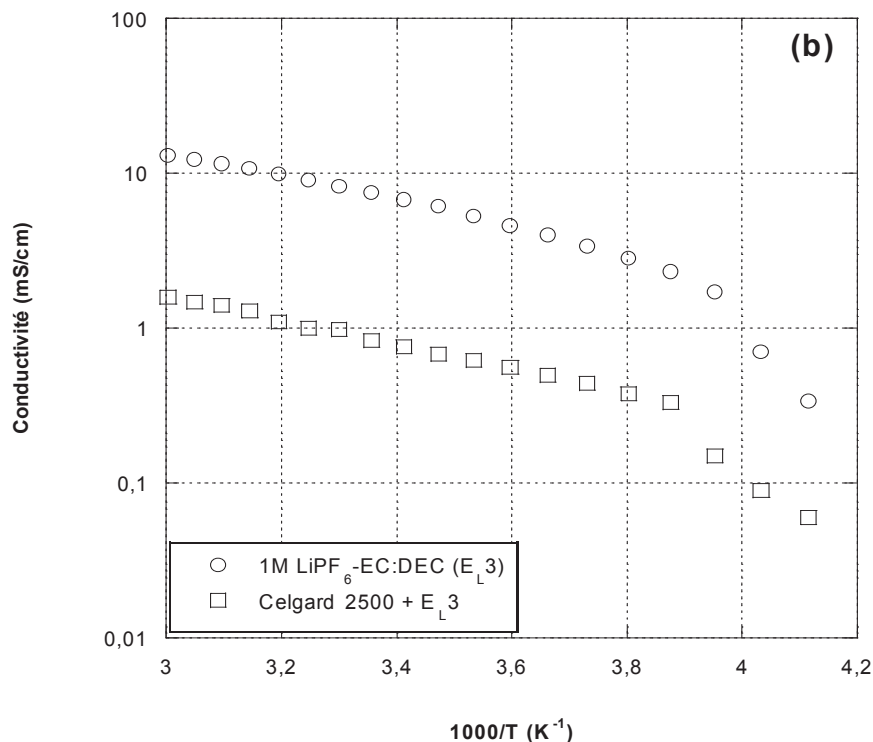


Figure II.10 : Les valeurs de conductivité des électrolytes liquides et Celgard® 2500 dans (a) 1M TEABF₄-AN et (b) 1M LiPF₆-EC-DEC en fonction de la température

Les N_M et τ ont été calculés avec l'aide des équations I.5 et I.7 et ils ont été donnés dans le tableau II.7.

La comparaison du Celgard® dans deux électrolytes différents est très importante car elle démontre que la tortuosité de la membrane est indépendante de la nature de l'électrolyte et/ou de la cellule de la conductivité. Nous pouvons en effet constater que la tortuosité calculée pour les deux électrolytes est très proche.

Tableau II.7 : Conductivités (à 25°C), N_M et tortuosité du Celgard® 2500 dans deux électrolytes différents. Porosité (ϵ_p) % de la membrane = 55

Electrolyte	Conductivité (mS/cm)	N_M	τ
1M TEABF ₄ -AN (E _L 1)	56	-	-
1M LiPF ₆ -EC-DEC (E _L 3)	7,5	-	-
Celgard® 2500+ (E _L 1)	4	14	2,8
Celgard® 2500+ (E _L 3)	0,8	9,5	2,3

II.4.2 Les mesures sur la membrane de cellulose

La membrane de cellulose et ses dérivées sont couramment utilisées dans les supercondensateurs comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I. Leur morphologie permet une bonne mouillabilité et une faible résistance ohmique de l'ensemble séparateur + électrolyte.

Nous avons utilisé des cellules de conductivité avec une cale de 2 mm diamètre pour augmenter la résistance mesurée et obtenir ainsi des résultats plus précis. Afin d'être encore plus sûr de nos mesures, nous avons aussi effectué les mesures de conductivités avec des concentrations en sel inférieures à 1M pour E_{L1} . Nous avons préparé les électrolytes contenant le sel à 0,01 mol/L, 0,05 mol/L, et 1 mol/L dans AN et nous avons testé les conductivités de membrane cellulose avec ces électrolytes (Figure II.11). Selon la théorie, N_M , ne dépend pas de la concentration du sel dans l'électrolyte.

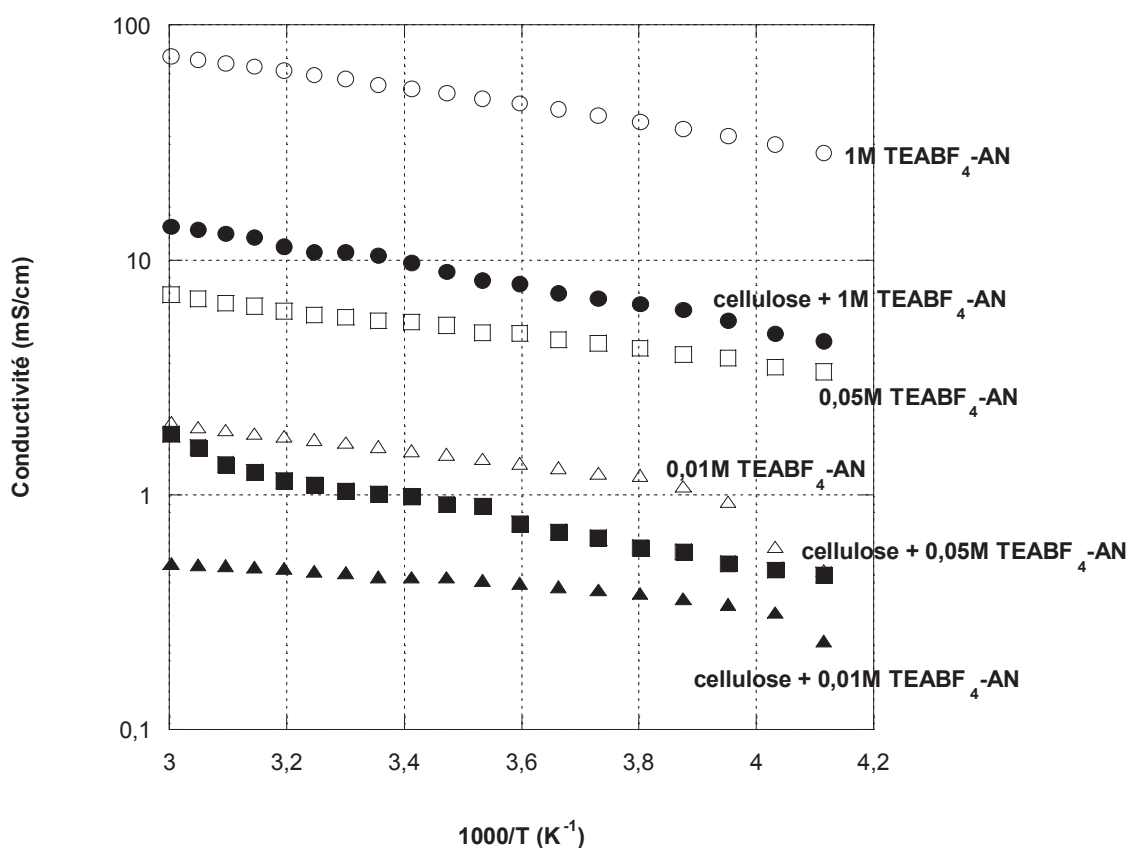


Figure II.11 : Valeurs de conductivité des électrolytes liquides avec et sans séparateurs cellulose pour différentes concentrations, en fonction de la température

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

Comme nous pouvons le voir dans le tableau II.8, les valeurs de N_M sont toutes de l'ordre de 5 (les petites différences peuvent être dues à des erreurs lors de la mesure ou la préparation de l'électrolyte). Ces valeurs confirment que la conductivité pour l'électrolyte 1M est précise malgré une valeur de résistance mesurée relativement faible.

Nous avons aussi mesuré la conductivité de la cellulose dans l'électrolyte préparé avec PC (E_L3) car les membranes commerciales de cellulose sont aussi largement utilisées avec cet électrolyte (Figure II.12). La conductivité de l'électrolyte liquide est plus basse que celle de l'électrolyte préparé avec AN. La viscosité du PC étant plus élevée que celle de AN réduit la mobilité des ions. En conséquence la conductivité de la membrane à base de cellulose est aussi plus faible comme attendu (tableau II.8).

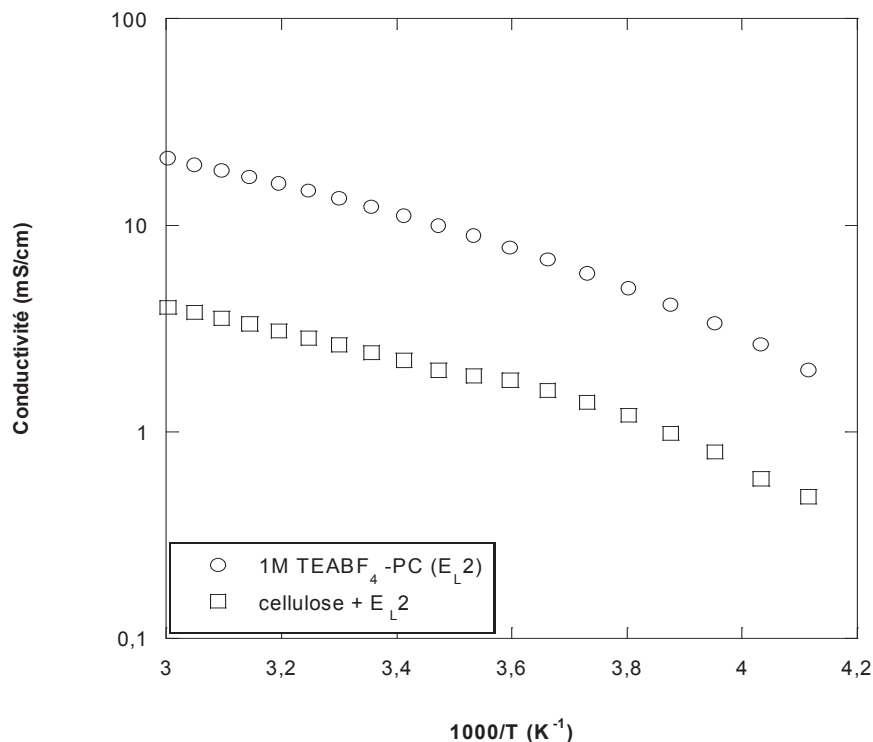


Figure II.12 : Conductivités de l'électrolyte liquide 1M TEABF₄ dans PC avec et sans cellulose en fonction de la température

Nous voyons que la morphologie d'enchevêtrement dans la membrane cellulose conduit à une plus faible tortuosité que dans celle du Celgard[®].

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

Tableau II.8 : Conductivité (à 25°C), N_M et tortuosité de la cellulose dans les électrolytes de concentrations différentes. Porosité (ϵ_p) % de la membrane = 65

Electrolyte	Conductivité (mS/cm)	N_M	τ
1M TEABF ₄ -AN (E _L 1)	56	-	-
0,05M TEABF ₄ -AN (E _L 1- 0,05)	5,5	-	-
0,01M TEABF ₄ -AN (E _L 1- 0,01)	2	-	-
1M TEABF ₄ -PC (E _L 2)	12,3		
Cellulose + E _L 1	11	5,1	1,82
Cellulose + E _L 1- 0,05	1	5,5	1,89
Cellulose + E _L 1- 0,01	0,4	5	1,80
Cellulose + E _L 2	2,4	5,1	1,82

II.4.3 Les mesures sur Millipore®

Grace à sa morphologie dentelle, sa porosité élevée et sa bonne mouillabilité, la membrane Millipore montre une bonne conductivité (Figure II.13). Elle est donc appropriée comme un séparateur.

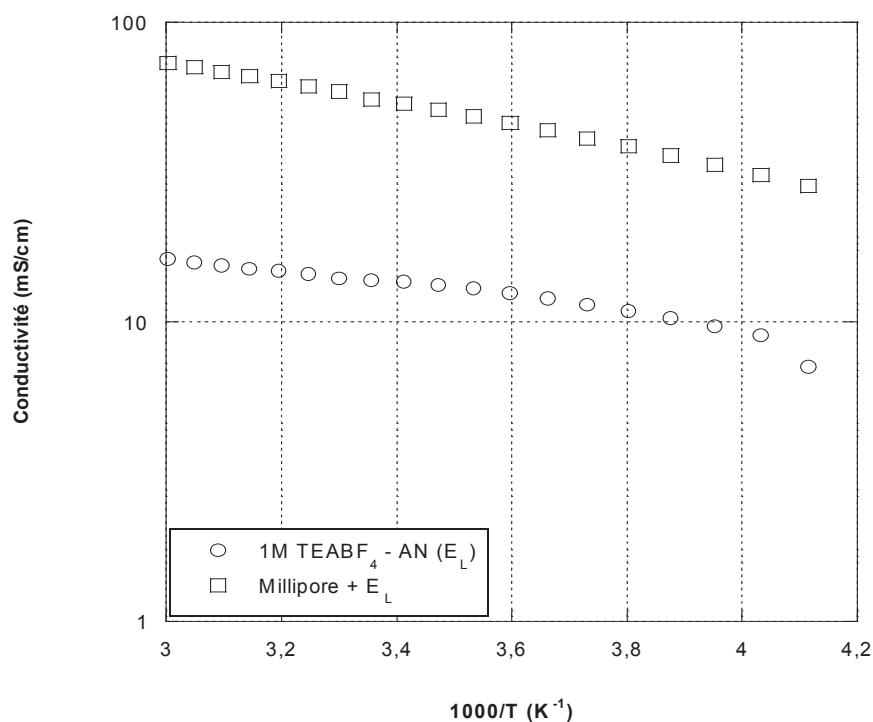


Figure II.13 : Valeurs de conductivité de l'électrolyte liquide avec et sans séparateur millipore en fonction de la température

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

Parmi les trois séparateurs étudiés, la membrane millipore a la plus faible tortuosité (Tableau II.9) associée à de bonnes propriétés mécaniques et, mise à part sa forte épaisseur, est donc bien adaptée à une utilisation comme séparateur.

Tableau II.9 : Conductivité (à 25°C), N_M et tortuosité de Millipore[®] dans l'électrolyte liquide.
Porosité (ϵ_p) % de la membrane = 68

Electrolyte	Conductivité (mS/cm)	N_M	τ
1M TEABF ₄ -AN (E _L)	56	-	-
Millipore [®] + (E _L)	13,5	4,2	1,7

A notre connaissance il n'y a pas, exception faite des études de Choi *et al.* et Nasef *et al.* [11], [12] de travaux antérieurs utilisant cette membrane comme séparateur de batterie. Celles-ci ont utilisé la membrane de millipore greffé plutôt que la membrane vierge, pour améliorer ses propriétés électrochimiques. Nasef *et al.* ont même utilisé cette membrane pour les piles a combustibles [13], [14].

II.5 Conclusions

Trois séparateurs commerciaux (Celgard[®], cellulose et Millipore[®] HVHP) ont été étudiés en termes de leurs morphologies, propriétés thermiques et mécaniques et de conductivités. Celgard[®] 2500 est une membrane préparée par voie extrusion et sèche, la cellulose est un papier et le millipore est une membrane préparée par inversion de phase. Leurs méthodes de préparation jouent d'un part sur leur morphologie et d'autre part sur leurs propriétés physico- électrochimiques.

Celgard[®] présente une structure alvéolaire dont la taille des pores est comprise entre 0,05-0,07 μm , la cellulose montre une structure enchevêtrée où nous ne pouvons pas parler de tailles des pores et Millipore[®] a une structure dentelle avec une taille de pore inférieure à 2 μm .

Les tests de DMA et de traction ont montré une anisotropie pour la membrane de Celgard[®] résultant de sa méthode de préparation. Elle a une bonne tenue mécanique (jusqu'à 800MPa de module de Young) et elle conserve sa morphologie poreuse jusqu'à 130°C. La tenue mécanique décroît du Celgard[®], à la cellulose puis à la Millipore[®] (E= 250MPa). Les

II. Caractérisation de membranes commerciales pour les supercondensateurs

membranes Millipore[®] ont des propriétés proches de celle du PVdF (ténue mécanique, haute T_f) et conservent leur structure poreuse jusqu'à 140°C.

Le séparateur Celgard[®] a été caractérisé avec 2 types d'électrolytes. Nous l'avons tout d'abord caractérisé dans l'électrolyte de 1M LiPF₆ dans EC/DEC et obtenu une conductivité de 0,8 mS/cm. Le deuxième électrolyte que nous avons utilisé est plus adapté aux supercondensateurs (TEABF₄ dans AN). Dans ce cas une conductivité de 4 mS/cm a été obtenue. Cette étude a montré que la tortuosité de la membrane est indépendante de la nature de l'électrolyte.

La membrane de cellulose, qui est une membrane très utilisée pour les supercondensateurs, conduit à des ensembles séparateur + électrolyte plus conducteurs (11mS/cm) que leurs homologues à base de Celgard[®] du fait de sa structure enchevêtrée, de moindre tortuosité. Par contre la meilleure conductivité a été obtenue avec la membrane Millipore[®] (13-14 mS/cm) même si celle-ci n'a pas été conçue pour les supercondensateurs. Ce type de membrane n'est pas utilisé dans les supercondensateurs à cause de son coût élevé.

Globalement, cette partie de notre travail fournit une référence pour comparer nos membranes et les améliorer.

Références

- [1] D. Djian, *thèse INPG*, 2005.
- [2] J. D. Grandline, *demande de brevet français n°78 15594* (1978)
- [3] M. Khayet, A. Velázquez, and J. I. Mengual, *J. Non-Equilibrium Thermodynamics*, **29**, 279, 2004.
- [4] M. Khayet and T. Matsuura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5710, 2001.
- [5] C. T. Love, *J. Power Sources*, **196**, 2905, 2010.
- [6] Y. Rosenberg, A. Siegmann, M. Narkis, and S. Shkolnik, *J. Appl. Poly. Sci.*, **43**, 535, 1991.
- [7] R. Imboden and G. Imanidis, *European J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **47**, 161, 1999.
- [8] C. Chauvin, *thèse INPG*, 2005.
- [9] G. T. Fey, W. H. Yo, and Y. C. Chang, *J. Power Sources*, **105**, 82, 2002.
- [10] Y. Sasaki, M. Hosoya, and M. Handa, *J. Power Sources*, **68**, 492, 1997.
- [11] J. H. Choi, S. J. Gwon, J.Y. Shon, C.H. Jung, *J. Ind. and Eng. Chem.*, **14**, 116, 2008.
- [12] M. M. Nasef, H. Saidi, and K. Z. M. Dahlan, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **265**, 168, 2007.
- [13] M. M. Nasef, N. A. Zubir, A. F. Ismail, K. Z. M. Dahlan, H. Saidi, and M. Khayet, *J. Power Sources*, **156**, 200, 2006.
- [14] M. M. Nasef N.A. Zubir, A.F. Ismail, M. Khayet, K.Z.M. Dahlan, H. Saidi, R. Rohani, T.I.S. Ngah and N.A. Sulaiman, *J. Memb. Sci.*, **268**, 96, 2006.

CHAPITRE III

Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Le sous-projet SEPBATT de DURAMAT porté par le Pôle de compétitivité AXELERA a pour un objectif de nouveaux types de séparateurs pour supercondensateurs. La membrane de PVdF est préparée avec les grades de Kynar[®], produits par ARKEMA.

Dans les marchés de supercondensateurs, les séparateurs sont à base de cellulose. Dans ce chapitre, la nouvelle membrane à base de PVdF a été préparée par inversion de phase et comparée à la membrane cellulosique.

Dans un premier temps, nous présenterons la théorie d'inversion de phase et décrirons les interactions polymère/ solvant et polymère/ non-solvant. Nous décrirons ensuite les membranes préparées selon différentes conditions et leur caractérisation.

III.1 Bibliographie

III.1.1 Inversion de phase

La majorité des membranes polymères sont élaborées à partir d'un mélange initialement stable et homogène auquel un procédé dit "d'inversion de phase" est appliqué. Les flux de matière qui s'opèrent au cours des différents processus sont responsables des transformations physico-chimiques qui s'opèrent dans le matériau pour conduire aux structures finales. La séparation de phase d'une solution de polymère peut être réalisée par différentes méthodes comme (i) l'immersion-précipitation (ii) l'évaporation de solvant.

III.1.1.1 Immersion-précipitation (cas A)

La précipitation par immersion consiste à dissoudre le polymère dans un bon solvant, à couler la solution obtenue sur un support, puis à l'immerger dans un bain de non-solvant (bain de coagulation) du polymère. Le solvant diffuse dans le bain alors que le non-solvant diffuse dans le polymère (Figure III.1). Quand la démixtion est complète, on obtient un film polymère à structure poreuse.

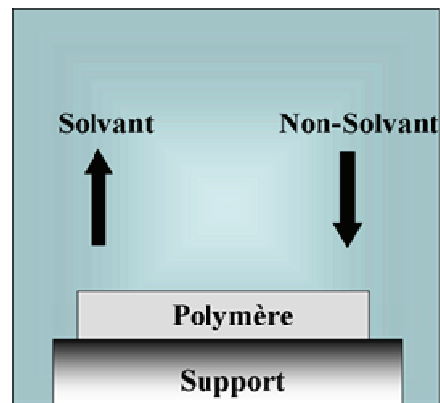


Figure III.1 : Précipitation du film de polymère par immersion

Différents facteurs ont un effet sur la morphologie du film obtenu comme (i) le choix du polymère et de son solvant, (ii) la composition du bain de coagulation, (iii) la température de la solution et du bain.

Strahmann *et al.* ont montré qu'il est possible d'obtenir des structures différentes, en jouant sur la concentration en polymère, la composition de la solution de polymère et le bain de coagulation [1].

III.1.1.2 Evaporation du solvant (Cas B)

Dans cette technique, le polymère est dissous dans un mélange de solvant et non-solvant. Le solvant et le non-solvant doivent être miscibles, et la température d'ébullition du non-solvant doit être supérieure à celle du solvant. Après obtention d'une solution homogène, la solution est déposée sur un support. Le solvant s'évapore dans un premier temps, conduisant à une structure poreuse 'gélifiée' ; l'obtention du séparateur macroporeux dans sa forme définitive nécessitant, dans un second temps, l'évaporation du non-solvant. (Figure III.2). Un des avantages de cette technique est qu'elle requiert des quantités plus faibles de solvant et non-solvant comparativement au procédé par immersion. Cette technique est aussi particulièrement bien adaptée lorsqu'on veut incorporer à la phase polymère du séparateur des additifs : charges, plastifiants, agents de réticulation etc.

La température, la vitesse d'évaporation, la proportion de solvant/ non-solvant, la concentration du polymère dans le mélange jouent un rôle très important sur la morphologie de la membrane.

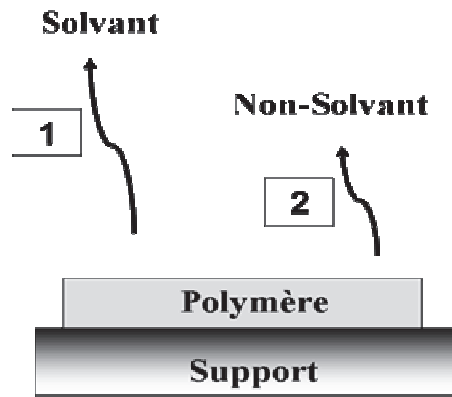


Figure III.2 : Obtention d'un film poreux par évaporation sélective

Pour comprendre les deux méthodes ; inversion de phase par immersion-précipitation et évaporation du solvant, il est indispensable de comprendre et connaître la thermodynamique du mélange et les interactions polymère/solvant/non-solvant.

III.1.2 Thermodynamique des mélanges

Le mélange est préparé pour réaliser l'inversion de phase soit par immersion-précipitation soit par évaporation du solvant. Le mélange de départ est toujours stable thermodynamiquement (solution homogène). Au cours de l'évaporation du solvant (cas B) ou après introduction d'un non-solvant (cas A), le mélange devient hétérogène ce qui conduit à une séparation de phase.

L'échange qui s'opère entre le solvant et le non-solvant pendant le procédé d'inversion de phase est mentionné comme la démixtion liquide-liquide et joue un rôle important dans la morphologie résultante de la membrane.

La démixtion liquide-liquide est souvent illustrée selon un diagramme de phase ternaire comme il est montré dans la figure III.3.

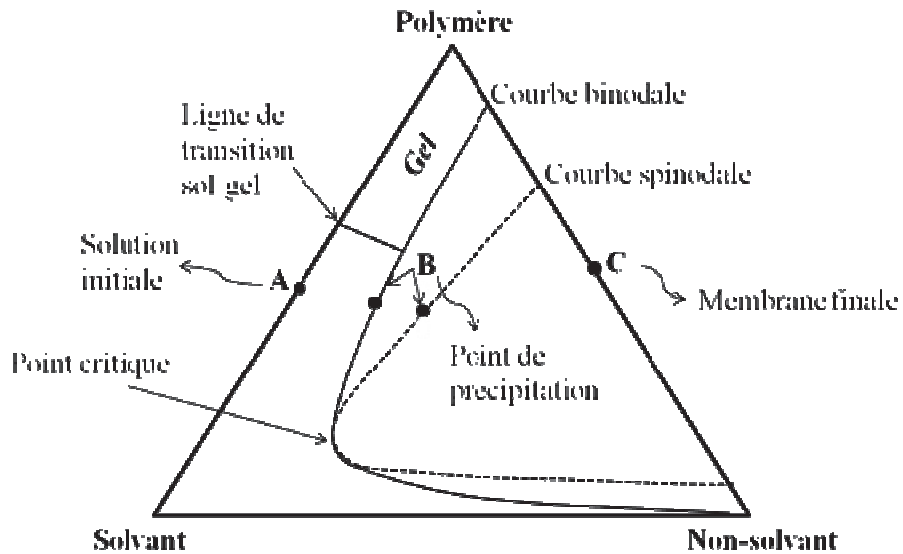


Figure III.3 : Représentation schématique du diagramme ternaire polymère/solvant/non-solvant

Par définition, la courbe binodale sépare la zone stable (1 phase) de la zone métastable (2 phases) tandis que la courbe spinodale sépare la zone métastable de la zone instable.

Les coins du triangle représentent des composants purs, le polymère, le solvant et le non-solvant. Un point sur un des côtés du triangle représente un mélange des deux composants de coin tandis qu'un point dans le triangle représente un mélange des trois composants. Le triangle consiste en deux régions séparées par une courbe binodale : une région à une phase où tous les composants sont miscibles et une région à deux phases où le système se sépare dans une phase riche en polymère et pauvre en solvant et en une phase pauvre en polymère et riche en solvant. Dans la courbe binodale deux phases coexistent et sont en équilibre.

La composition du système pendant le procédé de précipitation est illustrée par le chemin de A à C, pendant lequel le solvant s'échange avec le non-solvant. La composition A représente la solution initiale (stable thermodynamiquement) sans non-solvant. En entrant en contact avec une certaine quantité de non-solvant cette solution commence à devenir instable. Quand nous arrivons à la zone binodale la démixtion liquide-liquide est observée et la précipitation est obtenue (point B sur le chemin). Avec la diminution progressive du solvant pendant le procédé de précipitation, la phase riche en polymère devient de plus en plus visqueuse et à un certain point, sa viscosité est suffisamment élevée que le polymère se solidifie. Au-delà, l'échange solvant/non-solvant aboutit au rétrécissement de la phase riche en polymère formant la membrane finale (point C sur le chemin). À la composition C deux phases sont en

équilibre, une phase solide (riche en polymère) qui constitue la structure finale de membrane et une phase liquide (pauvre en polymère) qui constitue les pores de membrane remplis du non-solvant. La position du point C détermine la porosité finale de la membrane.

Il est important de connaître les équations thermodynamiques régissant la stabilité d'un système polymère pour comprendre le comportement des mélanges.

III.1.2.1 Energie libre de mélange

Les critères thermodynamiques de solubilité sont basés sur l'énergie libre de mélange ΔG_M . Deux substances sont mutuellement solubles si ΔG_M est négatif.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (eq. III.1)$$

où ΔH_M est l'enthalpie de mélange, ΔS_M est l'entropie de mélange et T est la température. Selon Hildebrand l'enthalpie de mélange peut être exprimée par :

$$\Delta H_M = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (eq. III.2)$$

où v est la fraction volumique et δ le paramètre de solubilité des composants 1 et 2.

Compte-tenu du fait que tous les termes de l'équation d'Hildebrand sont positifs, l'enthalpie de dissolution ne peut être négative : dissolution athermique ou endothermique. On peut en déduire qu'une bonne solubilité d'un polymère dans un solvant impose une différence ($\delta_1 - \delta_2$) proche de zéro pour avoir une dissolution athermique.

L'entropie de mélange peut être déterminée à partir de l'équation III.3 :

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (eq. III.3)$$

Où n_1 et n_2 sont respectivement le nombre de moles de solvant et de chaînes polymères, et v_1 , v_2 les fractions volumiques correspondantes. Dans le cas des solutions idéales, le mélange des deux espèces est athermique, $\Delta H_M = 0$, l'énergie libre de mélange peut être maintenant écrite en regroupant les équations :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 \quad (eq. III.4)$$

III.1.2.2 Théorie de Flory-Huggins

La théorie de Flory-Huggins est basée sur la théorie matricielle. L'hypothèse est que le volume molaire des unités monomères est égal à celui des molécules de solvant. Le mélange peut être représenté comme dans la figure III.4.

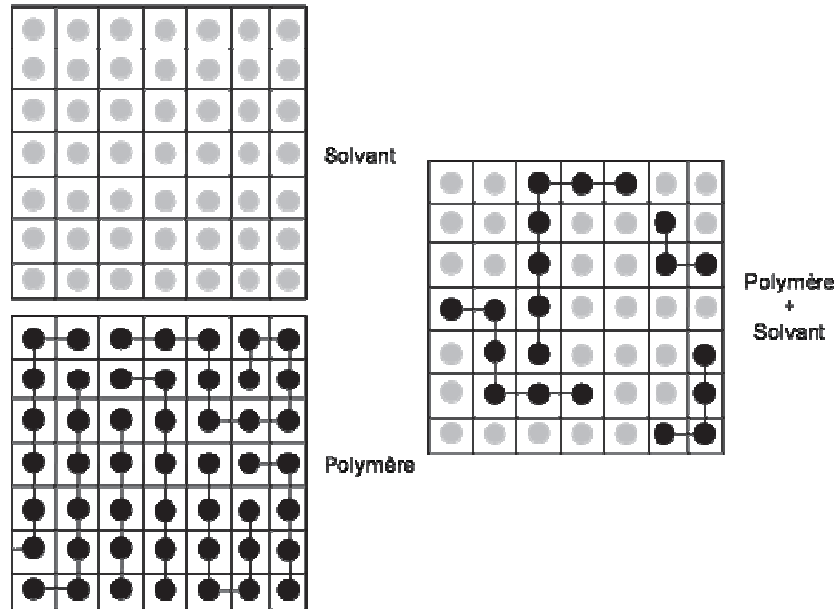


Figure III.4 : Représentation schématique d'un solvant, d'un polymère et d'une solution de polymère dans un solvant

Dans cette théorie, figure III.4, les molécules de solvant (1) sont considérées comme sphériques alors que le polymère (2) est constitué de chaînes flexibles, composé de N_2 «segments». Le nombre de cellules dans la matrice est égale à :

$$n_t = n_1 + N_2 n_2 \quad (eq. III.5)$$

Dans ce cas, les fractions volumiques de solvant et du polymère seront données par :

$$v_1 = \frac{n_1}{n_t} \quad (eq. III.6)$$

$$v_2 = \frac{N_2 n_2}{n_t} \quad (eq. III.7)$$

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

avec $v_1 + v_2 = 1$. Dans le cas des mélanges non athermiques, $\Delta H_M \neq 0$, Flory et Huggins ont proposé une expression de l'enthalpie en introduisant un paramètre adimensionnel dit paramètre d'interaction polymère/solvant, χ_{12} :

$$\Delta H_M = RTn_1v_2 \chi_{12} \quad (\text{eq. III.8})$$

L'équation III.1 devient alors :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_1v_2\chi_{12} + (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (\text{eq. III.9})$$

Pour estimer le paramètre d'interaction, Guggenheim a proposé qu'il soit la somme de deux paramètres χ_H et χ_S , χ_H tient compte de l'enthalpie de mélange, χ_S de l'entropie de mélange.

$$\chi_{12} = \chi_H + \chi_S \quad (\text{eq. III.10})$$

χ_H peut être évalué à partir des paramètres de solubilité du polymère δ_2 et du solvant δ_1 et du volume molaire du solvant V_1 :

$$\chi_H = \frac{V_1}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (\text{eq. III.11})$$

χ_S est généralement supposé constant, et dans le cas du PVdF il vaut 0,34 [2].

III.1.2.3 Prédications de paramètre de solubilité et ses composants

En 1936, Hildebrand a proposé une définition simple pour le paramètre de solubilité qui fournirait une description systémique du comportement de miscibilité de solvants [3]. Hansen a proposé une extension de la méthode du paramètre de Hildebrand qui permet d'évaluer la miscibilité relative de systèmes. Le paramètre de solubilité de Hildebrand se décompose en trois composantes : polaire (δ_p), dispersion (δ_d) et liaison hydrogène (δ_h).

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (\text{eq. III.12})$$

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Cependant, pour beaucoup de liquides et de polymères amorphes, l'énergie cohésive (E_{coh}) dépend aussi de l'interaction entre groupes polaires et des interactions par liaisons hydrogènes.

Dans ce cas, le paramètre de solubilité est en relation avec l'énergie cohésive totale :

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h \quad (eq. III.13)$$

Hoftyzer et Van Krevelen ont suggéré une méthode de détermination des valeurs de δ_d , δ_p et δ_h [4] :

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_i} \quad (eq. III.14)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_i} \quad (III.15)$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V_i} \quad (eq. III.16)$$

Où F_{di} et F_{pi} sont respectivement les contributions de groupe dispersives et polaires, V_i est le volume molaire et E_{hi} est l'énergie de liaison hydrogène. Ces paramètres F_{di} , F_{pi} et E_{hi} sont supposés constants et dépendent des groupes fonctionnels du constituant considéré (Tableau III.1).

Hansen a aussi utilisé un modèle tridimensionnel pour tracer les solubilités des polymères. Il a constaté qu'en doublant l'axe du paramètre de dispersion, un volume approximativement sphérique de solubilité serait formé pour chaque polymère. Ce volume, étant sphérique, peut être décrit d'une façon simple (Figure III.5) : les coordonnées du centre de la sphère de solubilité sont obtenues au moyen des trois paramètres (δ_p , δ_d et δ_h) permettant ainsi de déterminer le rayon de la sphère, appelé le rayon d'interaction (R_{12}) qui est défini par l'équation III.17.

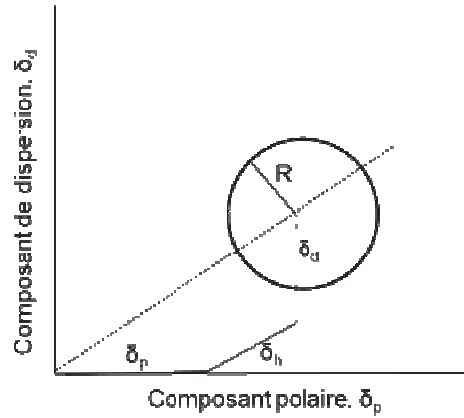


Figure III.5 : Représentation schématique du rayon de la sphère de solubilité

$$R_{12} = \left[a (\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + b (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + b (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{eq. III.17})$$




Hansen *et al.* suggèrent de prendre $a=1$ et $b=0,25$. Nous pouvons alors réécrire χ_{12} à partir des équations (III.10) et (III.17) :

$$\chi_{12} = 0,34 + \frac{V_1}{RT} R_{12}^2 \quad (\text{eq. III.18})$$

Dans ces conditions pour obtenir une bonne solubilité, R_{12} doit être inférieur à 4 et χ_{12} doit être inférieur à 1 [4].

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Tableau III.1 : Contributions des groupes fonctionnels au paramètre de solubilité (méthode Hoftzyer-Van Krevelen) [4]

Structure	F_{a1} ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	F_{p1} ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	E_{11} ($J \cdot mol^{-1}$)
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
- $\overset{ }{C}H$ -	80	0	0
- $\overset{ }{C}$ -	70	0	0
=CF ₂	400	0	0
=CF-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-Cl	450	550	400
-OH	210	500	20000
-COOH	530	420	10000
-C(=O)-	290	770	2000
-C(=O)O-	390	490	7000
-NH ₂	280	-	8400
-NH-	160	210	3100

III.2 Elaboration des membranes macroporeuse à base de PVdF

III.2.1 Les propriétés des polymères choisis

Les polymères que nous avons utilisés pendant notre étude sont les poly(fluorure de vinylidène), PVdF, (Kynar® 741), poly(fluorure de vinylidène)-co-poly(hexafluorure de propylène), PVdF-HFP, Kynar® RC 10146 et poly(fluorure de vinylidène)-co-poly(chlorotrifluoroéthylène), PVdF-CTFE, (Sepbatt 2734) et ils ont été fournis par Arkema. Les propriétés des polymères sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques des polymères choisis

Grade	Polymère	Motif de comonomère en %	T _f °C	Viscosité (kP) à 25°C
Kynar® 741	PVdF	0	169	25
Kynarflex RC® 10146	PVdF-HFP	8	154	32
Sepbatt® 2734	PVdF-CTFE	8	146	13.5

III.2.2 Choix du couple solvant/ non-solvant

En nous appuyant sur les données de la littérature, nous avons calculé les valeurs, des composants de δ , de R_{12} et de χ_{12} (MPN, toluène, xylène) à partir des équations précédentes. Nous avons déterminé tous les bons solvants et non-solvants du PVdF. L'ensemble des paramètres permettant la sélection des couples solvant/non-solvant est donné dans le tableau III.3.

Il faut également ajouter que tous les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques sont des non-solvants du PVdF [5].

Nous avons choisi comme bons solvants du PVdF l'acétone et le NMP et, comme non-solvants, le xylène, le toluène, l'éthanol et le mélange éthanol/eau. Nous avons expérimenté les deux méthodes d'inversion de phase (immersion-précipitation et évaporation de solvant).

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Tableau III.3 : Paramètre de solubilité de Hansen, R_{12} et χ_{12} à 25°C du PVdF et de différents solvants [6]

Polymères et solvants	Volume molaire [cm ³ /mol]	δ_p [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_d [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_H [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ [(J/cm ³) ^{1/2}]	R_{12}	χ_{12}
PVdF		12,5	17,2	9,2	23,2	0	-
NMP	96,5	12,3	18	7,2	23	1,3	0,40
MPN	79,8	14,7	17,7	8,3	24,5	1,6	0,41
Acétone	74	10,4	15,5	7	19,9	2,3	0,50
Acétonitrile	52,6	18	15,3	6,1	24,4	3,7	0,63
PC	85	18	20	4,1	27,2	4,7	1,09
Pentanol	109	4,5	16	13,9	21,7	4,8	1,35
Butanol	91,5	5,7	16	15,8	23,2	4,9	1,22
Ethanol	58,5	8,8	15,8	19,4	26,5	5,6	1,08
Toluène	106	1,04	17,5	0	17,5	7,4	2,68
Xylène	123	0,89	18,5	0	18,5	7,5	3,13
Eau	18	16	15,5	42,4	47,9	16,8	2,38

III.2.3 Mise en œuvre des membranes via immersion-précipitation à partir du PVdF

Le protocole de préparation des membranes est décrit dans la chapitre VI. Les conditions de mélange des solutions permettant de préparer les membranes sont rassemblées dans le tableau III.4. Ici, les non-solvants utilisés sont le mélange éthanol/eau ou l'éthanol pur.

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Tableau III.4 : Conditions de préparation des membranes par immersion-précipitation à partir de PVdF

N ^o	Polymère	C _{poly} (% en masse)	Solvant	Non-solvant (v/v)	Morphologie
IP1	PVdF	17	Acétone	Ethanol	Dense
IP2	PVdF	17	Acétone	Ethanol-Eau (90/10)	Poreuse
IP3	PVdF	17	NMP	Ethanol	Dense, nodulaire
IP4	PVdF	17	NMP	Ethanol-Eau (90/10)	Nodulaire
IP5	PVdF	17	NMP	Ethanol-Eau (80/20)	Nodulaire

En utilisant l'acétone comme solvant, une structure dense a été obtenue dans tous les cas où l'éthanol a été utilisé pur comme non-solvant. Ce comportement peut être dû à la relative faible valeur de R_{12} , qui ne permet pas au processus de précipitation d'opérer rapidement. Pour accélérer ce processus, nous avons choisi d'ajouter de l'eau à l'éthanol pour augmenter la valeur de R_{12} . Ceci est illustré en comparant IP1 et IP2 (Figure III.6). En utilisant le mélange 90/10 éthanol/eau comme non-solvant et l'acétone comme solvant, nous sommes parvenus à obtenir une structure macroporeuse.

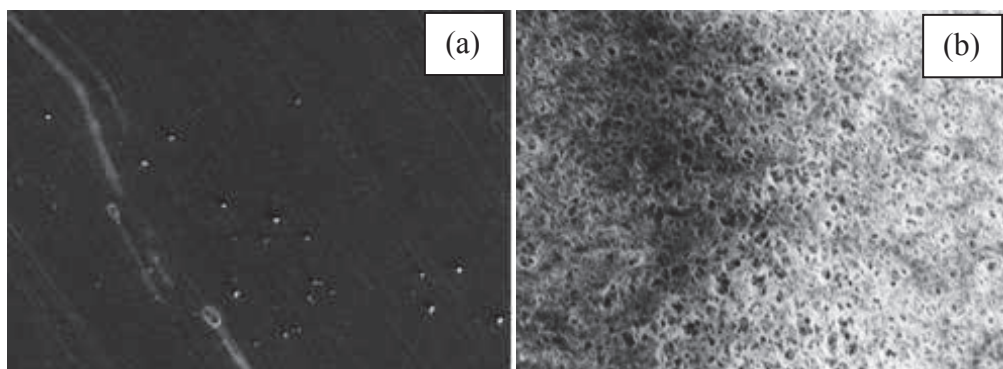


Figure III.6 : Images MEB des membranes des surfaces côtés bains (a) IP1 et (b) IP2

Grossissement x1000

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

En revanche, en remplaçant l'acétone par la NMP, toutes les membranes obtenues présentent une structure nodulaire et/ou dense (Figure III.7).

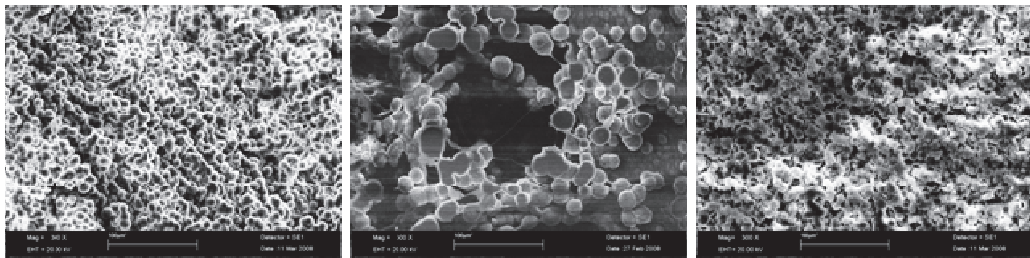


Figure III.7 : Images MEB des membranes des surfaces côtés bains (a) IP3, (b) IP4 et (c) IP5
Grossissement x300

Tableau III.5 : Conditions de préparation des membranes par immersion-précipitation à partir de PVdF-HFP

N°	Polymère	C _{poly} (% en masse)	Solvant	Non-solvant (v/v)	Morphologie
IP6	PVdF-HFP	17	Acétone	Ethanol	Nodulaire
IP7	PVdF-HFP	17	Acétone	Ethanol-Eau (90/10)	Nodulaire
IP8	PVdF-HFP	17	Acétone	Ethanol-Eau (80/20)	Nodulaire
IP9	PVdF-HFP	17	NMP	Ethanol	Nodulaire
IP10	PVdF-HFP	17	NMP	Ethanol-Eau (90/10)	Nodulaire
IP11	PVdF-HFP	17	NMP	Ethanol-Eau (80/20)	Poreuse

Dans le cas du PVdF-HFP, toutes les membranes qui ont été préparées avec l'acétone ont conduit à des structures nodulaires. Le seul cas d'obtention d'une membrane macroporeuse a été observé en utilisant la NMP comme solvant et l'éthanol/eau comme non-solvant (Figure III.8).

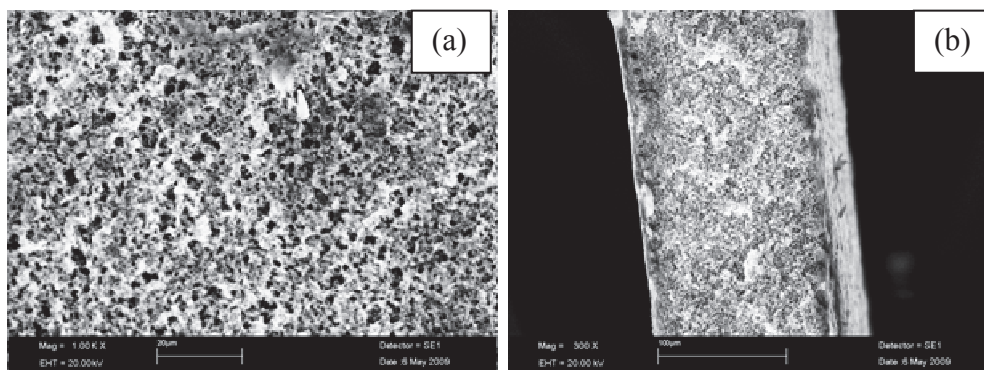


Figure III.8 : Images MEB de la membrane, IP11 (a) surface côté bain et (b) coupe
Grossissement (a) x1000 et (b) x300

Toutefois les membranes obtenues via immersion-précipitation ont des surfaces à haute rugosité. Nous verrons ultérieurement que des membranes de meilleure qualité ont obtenues par évaporation du solvant. En conséquence, en tenant compte également que le coût du processus immersion-précipitation est plus élevé, les membranes préparées par immersion-précipitation n'ont pas été plus étudiées.

III.2.4 Les membranes préparées via l'évaporation du solvant

Cette partie d'étude ayant fait l'objet d'un article complet, l'article est inséré et suivi de résultats complémentaires.

Poly(vinylidene fluoride)-based Macroporous Separators for Supercapacitors[†]

D. Karabelli^{*}, J.-C Leprêtre, F. Alloin, J.-Y Sanchez.

LEPMI, UMR 5279, CNRS - Grenoble INP- Université de Savoie - Université Joseph Fourier BP75. 38402 Saint Martin d'Hères, France

***: Corresponding author, e-mail: Duygu.Karabelli@lepmi.grenoble-inp.fr, Tel. 33 476 82 65 55, Fax. 33 476 82 67 77**

Abstract

Macroporous polymer separators based on poly(vinylidene fluoride) (PVdF) and several VdF copolymers were prepared by a phase inversion process using acetone as a solvent. The resulting macroporous separators were characterized in terms of morphology, swelling behavior, thermal and mechanical properties and ionic conductivity. The PVdF separator had a highly porous structure (80%) and exhibited good mechanical properties. Once filled by a molar solution of tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF₄) in acetonitrile (AN) it provided enhanced conductivity (18 mS cm⁻¹ at 25°C) compared with commercial cellulose and Celgard™ separators.

Keywords: PVdF, PVdF-HFP, macroporous separator, phase inversion, supercapacitor

III.2.4.1 Introduction

Supercapacitor technology has been improved in recent years as evidenced in the literature. However, while great attention has been paid to electrodes, electrolytes and gel polymer electrolytes, few reports have examined macroporous separators. Conventional supercapacitor separators are mainly based on cellulosic materials [7], [8] but some separators made from fluorinated ethylene propylene and sulfonated poly(ether-ether-ketone) have also been investigated [9], [10].

Scientific and industrial activities on macroporous separators are mainly focused on lithium ion batteries [11-18]. In particular, fluorinated polymers such as polyvinylidene fluoride homopolymer (PVdF) and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVdF-HFP) have been widely investigated. Their advantages compared with commercial polyolefine separators, for example Celgard™, when used in Li-ion batteries are related to their high permittivity, which provides better affinity with polar liquid electrolytes. The latter favours pore wetting [19] and, therefore, better ionic conductivity and electrolyte retention in the porous structure. Moreover, since these fluorinated polymers are often used as binders for both positive and negative electrodes, the use of PVdF separators leads to good electrode/electrolyte interfaces, allowing the Li-ion battery to be shaped into thin flexible forms. Thus, such Li-ion batteries meet the requirements for implementation in GSM [20]. On the strength of our previous results and taking into account that PVdF and PVdF-HFP have both high stability in oxidation and a wide electrochemical window, we investigated a wide range of fluorinated macroporous separators. The most common process for preparing porous

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

membranes is based on the phase inversion technique. Bottino *et al.* studied PVdF porous morphology using different solvent/non-solvent mixtures [21]. For a semi-crystalline polymer such as the homopolymer PVdF, the precipitation process, depending on the properties of the coagulation bath, is governed either by crystallization or by liquid-liquid segregation. The volatility and viscosity of the solvent mixtures, and the solvent/non-solvent and solvent/polymer interaction parameters can be adapted to provide a wide variety of membrane morphologies [14], [17], [18].

Macroporous separators were prepared from PVdF homopolymer and VdF copolymers i.e. PVdF-HFP and poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) (PVdF-CTFE), in different solvent/non-solvent mixtures by a phase inversion process. Thereafter, the separators with the appropriate porous structures were identified and characterized in terms of thermal, mechanical and conductivity behaviour.

III.2.4.2 Experimental

Porous membranes were prepared from PVdF homopolymer and copolymers provided by our partner Arkema using a phase inversion process. The physical properties of these polymers are listed in tableau III.6.

Tableau III.6 : Propriétés du PVdF et ses copolymères utilisés

Grade	Polymer	Comonomer motif in %	T _m (°C)	Viscosity at in 100s ⁻¹
Kynar 741	PVdF	0	169	25
Kynar Flex RC 10146	PVdF-HFP	8	154	32
Sepbatt 2734	PVdF-CTFE	8	146	13.5

Depending on the solution viscosity, the polymers were dissolved at a concentration ranging between 15% - 17% (w/w) in solvent mixtures. These mixtures consisted of acetone, as the good solvent, and either xylene or toluene, as the non-solvent, in 1/1 volume. The preparation conditions for each membrane are shown in Tableau III.7.

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Tableau III.7 : Conditions de préparations des membranes par évaporation du solvant

Membrane	Polymer	Polymer concentration % (w/w)	Solvent/Non-Solvent	Proportion of solvents (v/v)
M1	PVdF	15	Acetone/Xylene	50/50
M2	PVdF	17	Acetone/Xylene	50/50
M3	PVdF	17	Acetone/Toluene	50/50
M4	PVdF-HFP	15	Acetone/Xylene	50/50
M5	PVdF-CTFE	17	Acetone/Xylene	50/50

The mixture was stirred at 80°C in a hermetically sealed vessel until it was homogeneous, then cast on an aluminium plate and placed in an oven at 60°C in order to perform the phase inversion process. The resulting porous polymers were then heated under vacuum at 120°C for 2 days in order to remove solvents and water traces and then stored in glove box. The dense PVdF films were obtained by hot-pressing PVdF powder (at 200 °C, 10 tons). This was the only way to easily obtain dense membranes free of porosity in a reproducible way.

The densities of the dense macroporous membranes were determined in distilled water using a density kit, according the following equation:

$$\text{bulk density} = \frac{\text{weight of dry membrane}}{\text{weight of membrane in the liquid}} \times d_{\text{liquid}} \quad (\text{eq. III.19})$$

The porosity (P) of the macroporous separator was calculated from the density of the porous membrane (ρ_m) and the density of the dense membrane (ρ_d) :

$$P \text{ (vol.\%)} = (1 - (\rho_m / \rho_d)) \times 100 \quad (\text{eq. III.20})$$

SEM observations were performed on a LEO S440 SEM instrument. The membrane surfaces and cross-section were observed. For the cross-section observation, the membrane was freeze-fractured in liquid nitrogen.

Melting temperatures were determined with a DSC2920 CE modulated differential scanning calorimeter (TA Instruments). PVdF powder and films were heated from 20°C to 180°C. The heating rate was 1°C min⁻¹, the oscillation period was 60 s, and the amplitude was ± 0.159°C. The melting temperature was determined as the peak temperature of the melting endotherm.

DMA measurements were carried out with a TA Instruments DMA Q800 spectrometer working in the tensile mode. The strain amplitude was fixed at 0.05%, well below the limit of the linear viscoelastic regime. Measurement of the tensile storage modulus, E' , was performed in isochronal conditions (1 Hz), and the temperature was varied between -100 and 180°C using a temperature ramp of 2°C min⁻¹.

For conductivity measurements, the porous membranes were soaked in 1M tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF₄) in acetonitrile (AN) for 30 minutes, and sandwiched between two stainless steel electrodes in a glove box. Conductivities were determined by electrochemical impedance spectroscopy using an HP 4192A Impedance Analyser in the frequency range 5 Hz - 13 MHz. The measurements were performed from -30°C to 60°C. The temperature was equilibrated for 2 hours before each measurement.

The membranes were swollen by immersing them in the electrolyte (or the solvent) for 24h at controlled temperature. Then, after cleaning, the membranes were weighed to determine the swelling ratio $\phi_w = (\text{weight of swollen membrane}/\text{weight of initial membrane})$.

III.2.4.3 Results and discussions

III.2.4.3.1. Membrane Morphology

We selected for the elaboration of the macroporous separators to perform the phase inversion from solutions of PVdF in a solvent/non-solvent mixture. Although this process allows cutting the membrane cost and obtaining suitable membrane morphology, it is rarely used [11]. Indeed it is more difficult, in particular using highly crystalline PVdF, to select the appropriate solvent/non-solvent mixtures. Due to the evaporation of the good solvent, the polymers precipitated, either by liquid-liquid segregation or by crystallization, leading to several separator morphologies. Polymer/solvent interactions have an indisputable impact on the structure and properties of separators. Their quantification by the interaction parameter is essential [21], [22]. The polymer/solvent interaction parameters, χ , were 0.5, 2.68 and 3.13 for PVdF/acetone, PVdF/toluene and PVdF/xylene, respectively. The greater the interaction parameters, the lower will be the solubility [5]. Acetone was shown to be a good solvent for PVdF while xylene was the worst.

Acetone was therefore used, as the good solvent, in a mixture with xylene (or toluene), as the non-solvent, to dissolve PVdF and its copolymers, the polymer concentration ranging between 15% - 17% (w/w). Sponge-like porous structures were obtained. An SEM pictures of the separator (M1) obtained from an acetone/xylene solution of PVdF is shown in figure III.9.

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

The thickness of M1 ranges between 30 and 35 μm . A separator was also prepared from a 17% solution of PVdF (M2) using the acetone/xylene mixture but, due to the higher viscosity of the solution, it resulted in separators ranging in thickness between 40 and 45 μm .

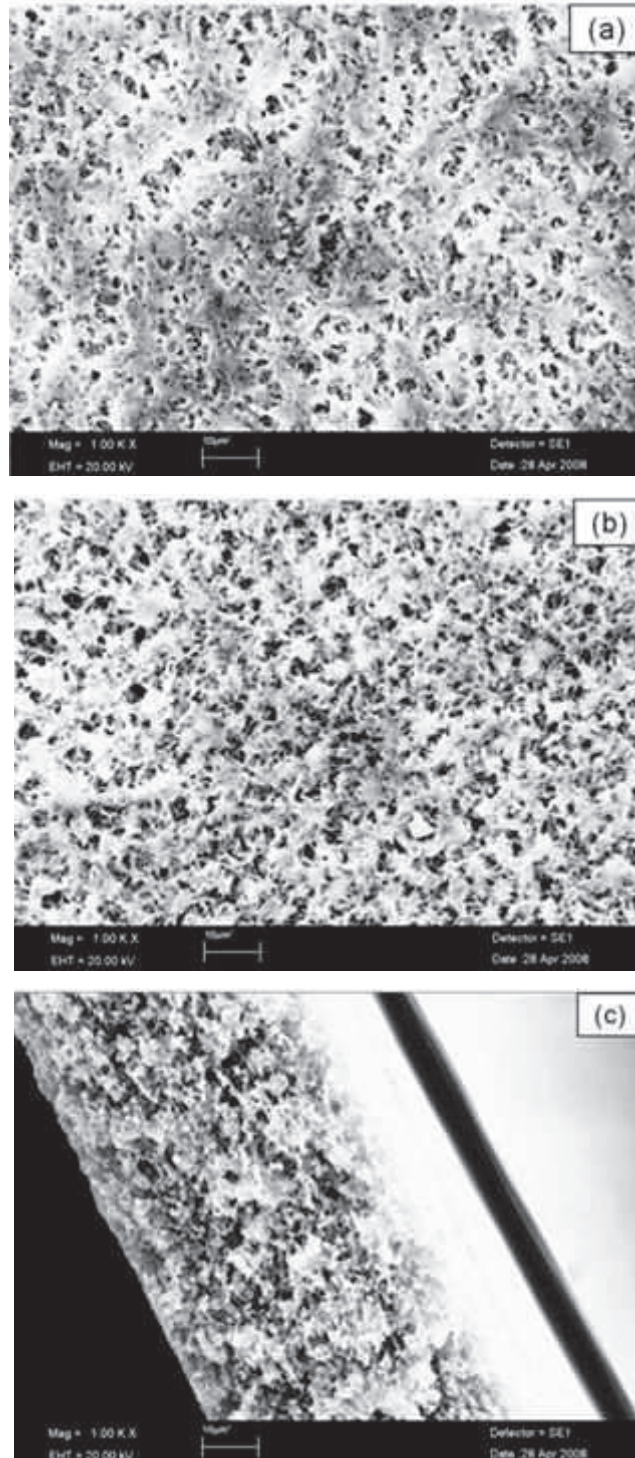


Figure III.9 : Images MEB de la membrane M1, (a) surface côté air, (b) surface côté support et (c) coupe transversale, Grossissement x1000

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

More concentrated solutions i.e.18% - 20% resulted in very rapid precipitation, leading to the formation of an asymmetric porous structure that displayed a skin at the separator surface. Due to the poor ion-conductivity of the skin, a distinct increase in the electrolyte resistance could be expected, which would lead to a dramatic decrease in the supercapacitor performance.

The separators prepared using toluene as a non-solvent (M3) resulted in a porous polymer with a nodular form i.e.agglomeration of polymers (Figure III.10). The nodular morphology can be linked to the boiling point of toluene, 111°C, which is lower than that of xylene, 144°C. In fact, if the boiling point of the non-solvent is not sufficiently higher than that of the acetone, they can evaporate simultaneously, even at 60°C. Although the evaporation rates of solvent and non-solvent differ, simultaneous evaporation does not favour phase separation but induces a precipitation related to the increase in PVdF concentration. Separator structures consisting of nodules and wide pores would be detrimental to the electrochemical performance of supercapacitors, in regard both to electrode/electrolyte interfaces and to possible diffusion of the electrode particles. Hence M3 was not further characterized.

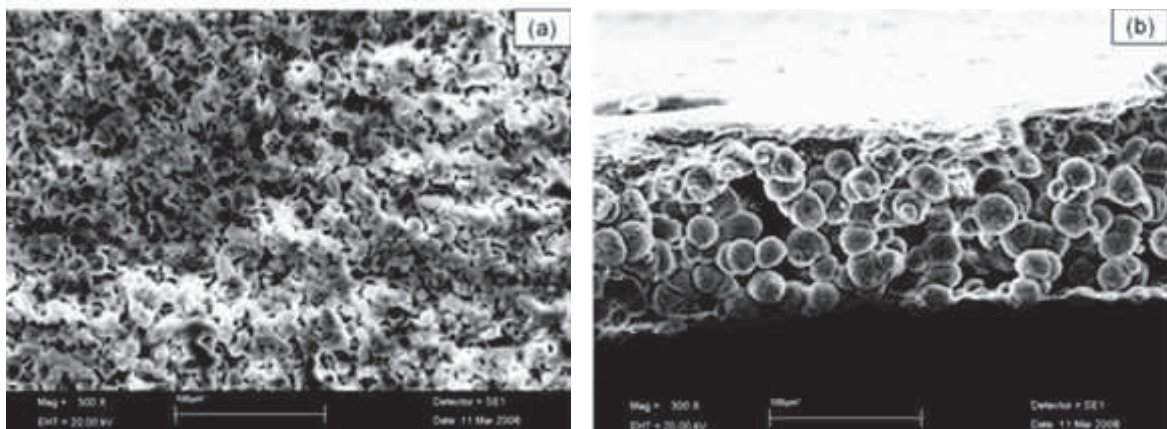


Figure III.10 : Images MEB de la membrane M3, (a) surface côté l'air, et (b) coup transversale, Grossissement x1000

The films M1, M2, M4 and M5 (Tableau III.7) ranged in thickness between 30 and 100 μm (Tableau III.8). The pore sizes on both surfaces and inside the separators were found to be very close, with diameters ranging between 1 and 5 μm . The PVdF separator, M1, exhibited higher porosity than M2, M4 and M5, i.e. 80% as compared with 68, 50 and 62%,

respectively. These separators were prepared several times under the same conditions leading to reproducible pore diameters and porosities.

III.2.4.3.2 Salt/membrane affinity

One of the crucial aspects of a separator in electrochemical devices is the filling up of the open porous volume by the electrolyte. This is dependent on the interactions between salt/solvent and polymer. In order to investigate the interactions between the electrolyte and the polymer, the swelling behaviour of the dense membranes was investigated. The results are presented in Figure III.11. Separators based on copolymers dissolved, from low temperatures, in both AN+ 1M TEABF₄ and pure AN. The PVdF-HFP separator (M4), dissolved from 50°C whereas the PVdF-CTFE separator (M5) dissolved from 25°C. As for the homopolymer-based separators (M1 and M2), they remained insoluble in the electrolyte up to 70°C. This behaviour is related to the crystalline structure of the polymers (Tableau III.8). As expected, the higher the crystallinity of the polymer, the higher its dissolution temperature was found to be. Since M5 dissolved at ambient temperature, no further characterization was performed.

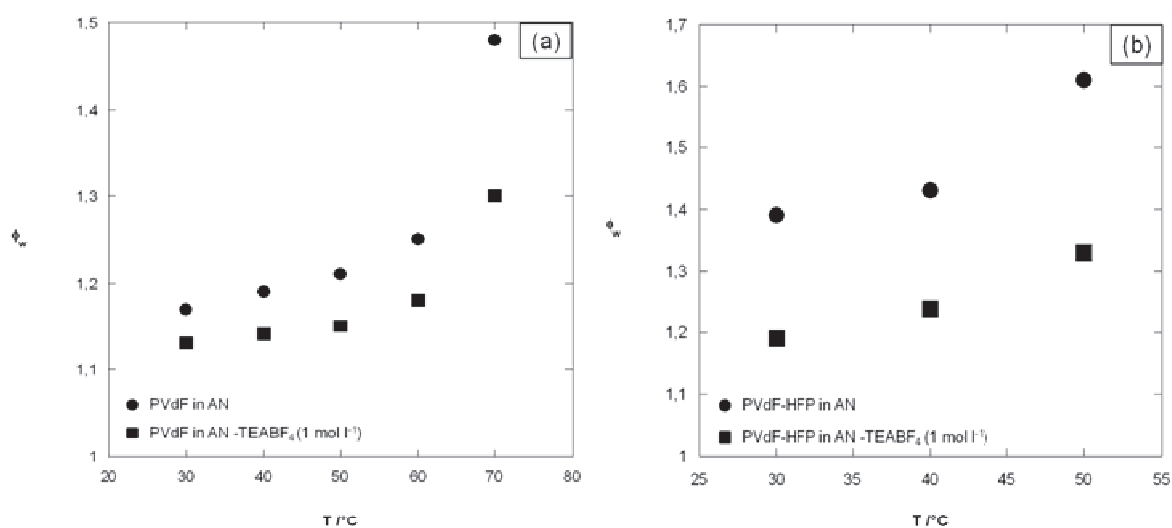


Figure III.11 : Taux de gonflements de (a) PVdF et (b) PVdF-HFP dans l'acétonitrile et solution de l'électrolyte en fonction de la température

At 30°C, the weight swelling ratios (ϕ_w) of the dense PVdF homopolymer film were 1.17 in AN and 1.13 in electrolyte, as compared with 1.39 and 1.19 for PVdF-HFP film. As shown in Figure III.11, the increases in ϕ_w values with temperature of AN and the electrolyte were

close, but with a lower swelling ratio in the electrolyte in the whole temperature range. At 70°C, a large increase in ϕ_w values was observed for both AN and the electrolyte medium. Indeed, the dissolution of PVdF occurred at a temperature slightly higher than 70°C, explaining the large increase in ϕ_w between 60°C and 70°C. The high incorporation of AN in PVdF and PVdF-HFP films originates from the low polymer/solvent interaction parameter, $\chi_{\text{PVdF/ACN}}=0.56$. From the lower swelling ratios of both films in the electrolyte it can be inferred that the presence of the salt in AN increased the interaction parameter. Due to the specific salt/AN interactions, the electrolyte can be assimilated to a new solvent different from AN. As the interaction parameter of a polymer/solvent is often calculated from the solubility parameter of the solvent, which is obtained from its vaporization enthalpy, it is obviously impossible to experimentally determine that of an electrolyte.

The interactions between separator and electrolyte govern the properties of the separator + electrolyte pair. On the one hand, electrolyte uptake must be sufficient to fill the whole open porosity while excessive uptake also generates excessively high swelling uptake, which might result in dissolution of the separator at high temperatures. On the other hand, ionic mobility and, therefore, conductivity and transference numbers are impacted both by electrolyte uptake and by the specific polymer/solvent, salt/solvent and polymer/salt interactions. Lastly, if polymer and salt exhibit a high affinity, part of the salt can be incorporated into the polymeric phase, decreasing the salt concentration in the electrolyte that fills the pores. In this study, given that both PVdF and TEABF₄ are fluorinated, the electrolyte uptake could be investigated by ¹⁹F NMR allowing the polymer/salt interaction to be inferred. Moreover, using ¹H NMR signatures of AN, PVdF and TEABF₄, the amount of salt and solvent trapped by the polymeric phase of the separator could also be estimated. Because of the presence of electrolyte both in the pores and in the polymeric phase, the accuracy of experiments performed on a macroporous separator is questionable. This study was therefore carried out on dense membranes.

Using ¹⁹F NMR, the mass ratio of the salt in the polymer, a , was calculated with the following equation where 217 and 64 are respectively the molar weights of the salt and of the VdF repeat unit.

$$a = m_{\text{salt}}/m_{\text{PVdF}} = [217/(64*2)](\text{Peak area}_{\text{salt}}/\text{Peak area}_{\text{PVdF motif}}) \quad (\text{eq. III.21})$$

Then, the molar concentration of the salt in the electrolyte swelling the membrane was calculated by using the swelling ratio of the polymer where b is equal to $\Phi_w - 1$:

$$n_{\text{salt}}/V_{\text{liquide}} = [1000 \cdot d_{\text{solvent}}] / [216.8(b/a-1)] \quad (\text{eq. III.22})$$

Following the swelling of the dense membranes by a molar solution of TEABF₄ in AN, the salt concentrations in AN filling the dense membranes i.e. PVdF and PVdF-HFP were respectively 0.34 mol l⁻¹ and 0.47 mol l⁻¹. To the best of our knowledge there is no similar report in the literature. This suggests that (i) since, in both cases, the salt concentration within the polymer was lower than in the starting solution, TEABF₄/polymer interactions were significantly weaker than those of TEABF₄/AN (ii) TEABF₄ exhibited a greater affinity with PVdF-HFP than with the homopolymer PVdF. It could therefore be assumed that an increase in the fluorine content in the polymer improved the salt/polymer interaction.

Although this interaction could lead to a modification of the physico-chemical properties of the membrane, the poor salt incorporation in the matrix should be considered as negligible with respect to conductivity. Indeed, due to the high porosity of the macroporous separator, the overall conductivity of the separator should mainly be assured by the salt content in its porous volume.

III.2.4.3.3. Thermal and mechanical properties

The melting temperatures of PVdF and PVdF-HFP membranes are given in Tableau III.7. Both PVdF and PVdF-HFP porous separators exhibited slightly lower melting points than those of dense membranes. The crystallinity of the membrane was calculated from the melting enthalpy obtained by DSC, using the formula, $X_c (\%) = (\Delta H / \Delta H_m) \times 100$ (eq. 5) where ΔH is the membrane melting enthalpy (J g⁻¹), and ΔH_m is the melting enthalpy of 100% crystalline PVdF which is equal to 104.5 J g⁻¹ [23]. The XRD characteristics of PVdF-HFP and PVDF are similar [15] indicating that the crystalline phase in PVDF-HFP membranes originated from vinylidene fluoride (VdF) segments and corresponded to the crystalline α phase. Thus the melting enthalpy of 100% crystalline PVdF could also be used for PVdF-HFP copolymer.

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Tableau III.8 : Propriétés thermiques, mécaniques et morphologique des membranes PVdF et PVdF-HFP

Samples	T_m (°C)	X_c %	Thickness (μm)	Porosity amount in %	E' (MPa) at 25°C
Dense PVdF	169	35	100-150	-	741
Dense PVdF-HFP	154	25	100-150	-	630
Dense PVdF-CTFE	146	22	100-150	-	-
M1	167	43	30-35	75±5	53
M1 + AN-TEABF₄	-	-	30-35	-	245
M2	167	54	40-45	68±2	202
M4	152	38	30-35	50±1	145

The properties of PVdF and PVdF-HFP membranes are given in Tableau III.8. The crystallinity ratios of PVdF and PVdF-HFP membranes obtained by hot pressing, approximately 35% and 25%, respectively, were lower than those of the porous separators, M1, M2 and M4, which were 43%, 54% and 38%, respectively. In both conditions, PVdF had a higher crystallinity than PVdF-HFP, as expected. As regards the influence of the membrane preparation process, phase inversion led to more organized chains whereas, due to a more random organization, the hot pressing process resulted in lower crystallinity.

Figure III.12 compares the storage modulus of the dense membranes and separators. The storage modulus values of the samples at 25°C are shown in Tableau III.8. The PVdF and PVdF-HFP membranes displayed typical behavior of a semi-crystalline polymer. The relaxation associated with the glass transition of the amorphous domains occurred at about -40°C and -34°C for PVdF and PVdF-HFP, respectively. E' decreased continuously due to the gradual softening of polymers. The E' decrease observed for PVdF and PVdF-HFP membranes at around 40°C may be linked to α_c relaxation. This relaxation has been attributed to molecular motions in the crystalline-amorphous interphase [24]. As expected, once the melting point of the polymeric matrices was reached at around 170°C and 150°C (for PVdF and PVdF-HFP respectively), the modulus dropped sharply. The PVdF-HFP dense membrane exhibited a lower storage modulus than the PVdF one, at room temperature, in accordance with its lower crystallinity. As compared with dense membranes, porous separators exhibited the same behavior versus temperature. However, the storage modulus was markedly lower in

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

the whole temperature range investigated. This difference, obviously related to the porosity of the separator (replacement of polymer by air), becomes more marked with the porosity, as illustrated by the lower storage modulus of M1 compared with M2 and M4 (porosity ratio = 80%, 68% and 50% respectively).

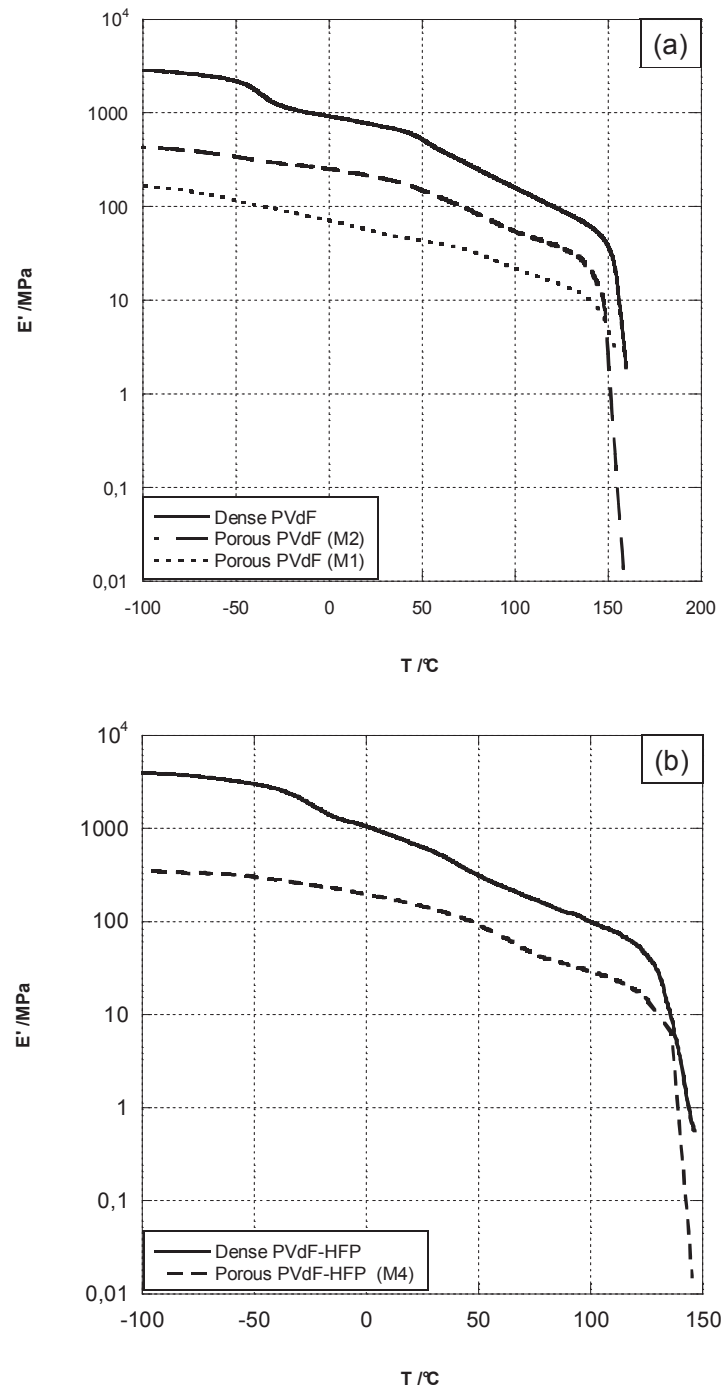


Figure III.12 : Modules de conservations (E') des membranes denses et poreuses (a) M1, M2 et (b) M4

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

After the PVdF separator was soaked in the electrolyte, the storage modulus increased by a factor 5 as compared to the pristine separator filled with air (Tableau III.7). As AN was highly volatile (B_p 82°C) and rapidly evaporated during the DMA test, this mechanical reinforcement cannot be ascribed to the presence of electrolyte. Thus, this increase in storage modulus might be related mainly to the incorporation of the non-volatile TEABF₄ in the PVdF separator, both in its polymeric inter-pores phase and in its porous volume. As TEABF₄ /PVdF interactions were found to be weak, it might be assumed that filling the pores and the polymeric phase with the crystalline salt (instead of air) significantly reinforced the separator.

III.2.4.3.4 Conductivity

Conductivity measurements were limited to 60°C in order to avoid partial AN evaporation. Great attention was paid to the reproducibility of the measurements and, in order to obtain accurate results, impedance was artificially increased by using low-diameter (4mm) electrodes. The ionic conductivities of the electrolyte were compared with those of the separator+electrolyte together. Four macroporous separators were tested: PVdF, PVdF-HFP and commercial separators cellulose and Celgard™ 2500 (based on PE/PP) (Figure III.13).

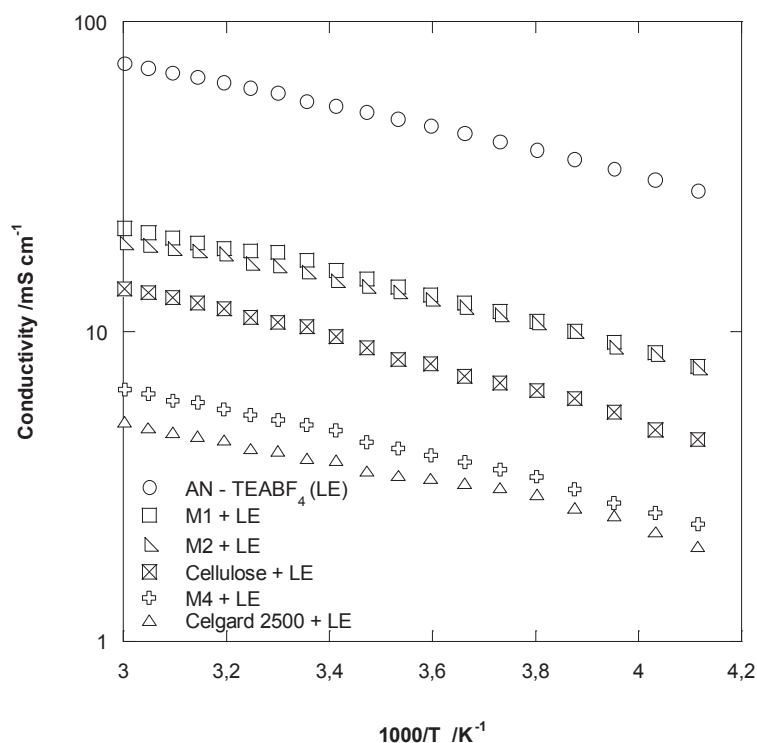


Figure III.13 : Valeurs de conductivité de l'électrolyte liquide (1 mol/ L) et les membranes préparées et commerciales dans l'électrolyte en fonction de la température

In the temperature range explored (i.e. -30 to 60°C), the PVdF+electrolyte exhibited the highest conductivity, in agreement with the porosity of PVdF, the highest (80%) among the separators tested. Thus the conductivity of each pair decreased from M1 to M2, cellulose, M4 and Celgard™ 2500 whose porosities are respectively 80, 68, 65, 50, and 53%. Although the porosity of a separator is a major factor in obtaining high conductivity, it is not the only one, since the pores have to be completely filled by the liquid electrolyte. The wetting ability of the electrolyte is therefore also a vital factor. Thus a comparison between the pairs based on M2 and on cellulose, whose porosities are very close, showed that the conductivity of the M2+electrolyte was twice as high as that of the cellulose + electrolyte. This can be explained by a better wetting (better compatibility) of M2 by the electrolyte. Nevertheless, as expected, ionic conductivity decreased with regard of the liquid electrolyte. Assuming that the swelling by the electrolyte of the PVdF polymeric inter-pores phase did not significantly contribute to the overall conductivity, as previously detailed in [24], this decrease can be associated with the reduction in the effective surface of the electrode [25] and the tortuosity effect, as previously observed by Djian *et al.* [14]. MacMullin number N_M [26] and tortuosity, τ , parameters are used to characterise this behaviour. Both are defined by equations I.5 and I.7. The MacMullin numbers, N_M , range between 3 and 14. As expected, the highest porous volume led to the lowest N_M value (i.e. highest conductivity). Since tortuosity also affects conductivity, this was determined using eq. 7 and was found to range between 1.6 and 2.7, depending on the macroporous separator (Tableau III.9).

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Tableau III.9 : Valeurs de conductivité, porosité, N_M et tortuosité des membranes préparées et membranes commerciales

Sample	Porosity %	σ (mS cm ⁻¹)	N_M	τ
AN-TEABF ₄ (1 mol l ⁻¹)	-	55	-	-
M1	75±5	18	3.1	1.6
M2	68±2	15	3.6	1.6
M4	50±1	4	11	2.4
cellulose	65	10	5.5	1.9
Celgard™ 2500	53	4	14	2.7

For example, the PVdF separator reached 80% porosity with a tortuosity of 1.6. It might be mentioned that a PVdF separator, with 70% porosity filled with lithium salts in a carbonate mixture, was found to have the same tortuosity [19]. Obviously, the nature of the electrolyte does not have a significant impact on tortuosity. On the other hand both the nature of the polymer and the elaboration process strongly influence tortuosity, as reported by Quartarone *et al* [12].

III.2.4.4 Conclusions

Macroporous separators based on VdF homopolymers and copolymers were successfully prepared by a phase inversion technique using a solvent/non-solvent mixture. Their comparison demonstrated that, among the fluorinated polymers, the homopolymer PVdF is the most suitable grade to be implemented in supercapacitors. This separator provided higher conductivities than the commercial separator cellulose and above all Celgard™. Attempts to improve the mechanical strength of the separator+liquid electrolyte pair by decreasing separator porosity showed that the target could be reached without sacrificing conductivity. Optimization is currently in progress as well as the tests on supercapacitors in order to check the performance and lifespan of supercapacitors based on this separator.

III.3 Résultats complémentaires à l'article

III.3.1 Etude des électrolytes

Afin de mieux comprendre l'interaction entre TEABF₄ et AN, nous avons comparé les propriétés de cet électrolyte à celles d'électrolytes substituant à l'AN, le carbonate de propylène (PC), le méthoxy propionitrile (MPN) et le propionitrile (PN).

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le sel seul.

III.3.1.1 L'effet de température sur le sel

Quand nous avons déterminé les propriétés thermiques de la membrane poreuse immergée dans l'électrolyte de TEABF₄-AN, nous avons observé un pic endothermique vers 65°C (Figure III.14).

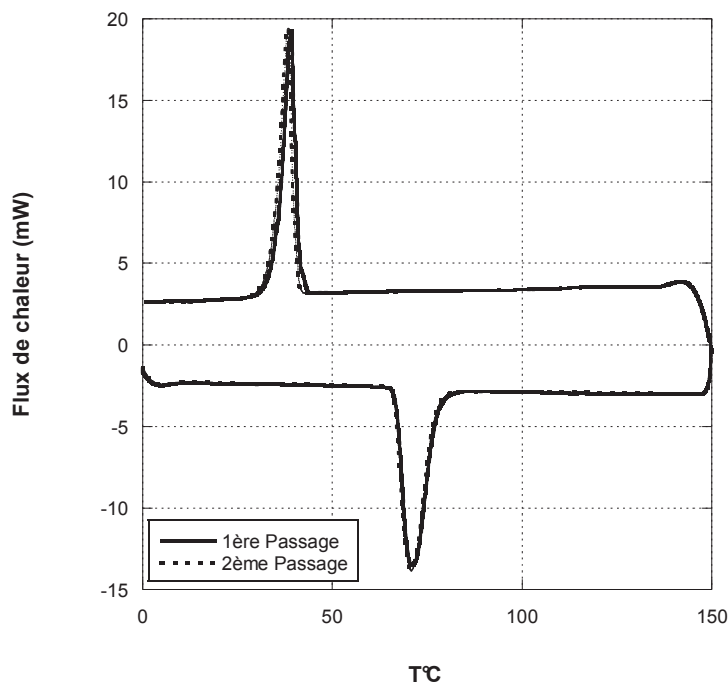


Figure III.14 : Thermogramme de DSC de TEABF₄ lyophilisé

Ce comportement a été attribué à une transition solide-solide avant la température de fusion de TEABF₄. Un suivi par spectroscopie RAMAN de TEABF₄ en fonction de la température a été effectué (cf. partie expérimentale).

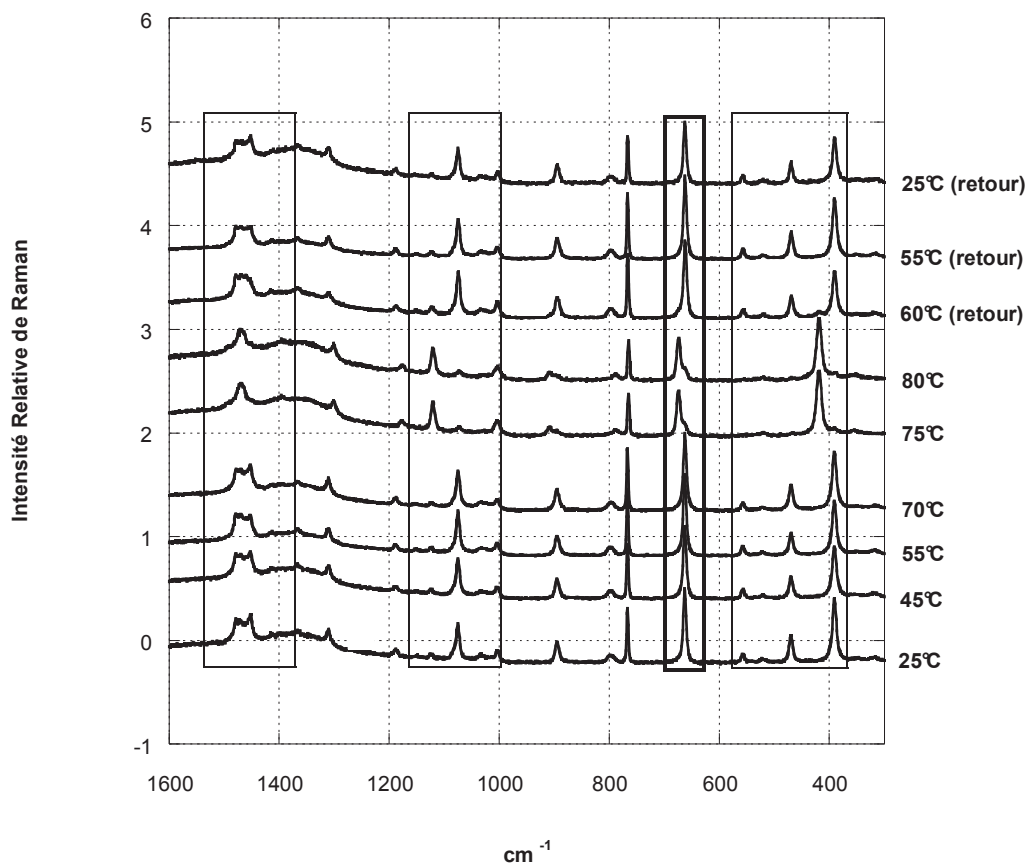


Figure III.15 : Spectre RAMAN de TEABF₄ lyophilisé entre 25°C et 80°C

L'étude RAMAN nous a confirmé qu'il y a un changement de la structure du sel avec la température. Nous avons observé que les bandes à 1074 cm⁻¹ et entre 560 - 390 cm⁻¹ disparaissent à partir de 75°C tandis que des nouvelles bandes à 1122 et 417 cm⁻¹ émergent. Ceci est associé également à un changement de forme des bandes situées (Figure III.15).

Herstedt *et al.* ont déjà rapporté cette transition [27]. Ils ont aussi observé par RAMAN qu'il y a un changement de la structure de TEABF₄ à haute température. L'étude de Naudin *et al.* a montré que ce changement vient de cation de Et₄N⁺ [28]. Selon ces auteurs, Et₄N⁺ existe sous deux conformations différentes. Ce cation peut être soit dans une conformation quasi-planaire (symétrie D_{2d}) soit dans une conformation quasi-pyramidale (symétrie S₄) (Figure III.16) [27].

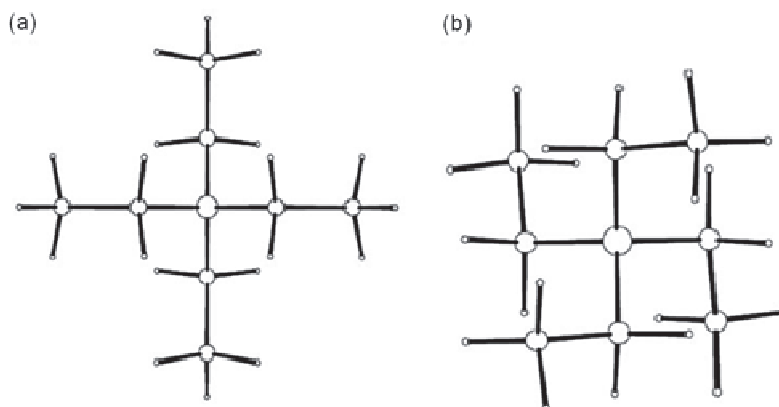


Figure III.16 : Illustration des deux conformations possibles (a) D_{2d} et (b) S_4 pour le Et_4N^+ [27]

L'observation de la bande située entre 681 et 675 cm^{-1} , confirme que le cation est sous la conformation de D_{2d} tandis que pour le cation a une conformation S_4 , une bande entre 664 et 662 cm^{-1} est détectée [27]. Dans notre cas, nous pouvons conclure que notre cation a une conformation de S_4 à température ambiante jusqu'à 70°C . A des températures plus élevées il adapte la conformation D_{2d} . Ceci est en accord avec notre observation, par DSC, d'un pic endothermique vers 65°C pour une membrane macroporeuse imprégnée de TEABF_4 .

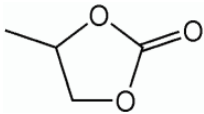
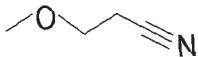
III.3.1.2 La solubilité du sel

Nous avons sélectionné trois autres solvants que l'acétonitrile pour préparer des électrolytes, afin de comparer leurs performances dans les ensembles séparateurs + électrolyte. Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie bibliographique, les solutions molaires de TEABF_4 dans l'acétonitrile (AN) et le carbonate de propylène (PC) sont considérées comme les électrolytes de référence. Le méthoxy propionitrile (MPN) est couramment utilisé comme solvant dans les cellules photovoltaïques et il peut être considéré comme faisant partie de la nouvelle génération de solvants pour supercondensateurs. [29-33]. Les propriétés de ces solvants ont été données dans le tableau III.10.

La solubilité du sel doit être très importante pour atteindre de fortes conductivités. C'est pourquoi, avant d'effectuer les caractérisations du PVdF en présence de ces électrolytes (propriétés mécaniques, gonflement du PVdF, etc.) nous avons tout d'abord étudié l'électrolyte seul.

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Tableau III.10 : Propriétés des solvants utilisés dans les électrolytes

Solvants	Structure	Densité (g/cm ³)	T _b (°C)	Point éclair (°C)	Viscosité (Pa.s)	Conductivité à 25°C (mS/cm) C _{sel} = 1mol/L
AN	<chem>H3C-C#N</chem>	0,791	82	12,8	3,4x10 ⁻⁴	56
PC		1,205	240	132	2,94x10 ⁻³	12
MPN		0,938	164	61	1,1x10 ⁻³	14*

* Pour cet électrolyte, C_{sel}=0,9 mol/L

Des concentrations 1M de TEABF₄ dans AN et PC ont pu être obtenues. En revanche dans MPN la concentration maximale est de 0,9M, en accord avec la littérature [34], [35].

La conductivité d'un électrolyte liquide dépend de deux critères : la concentration en sel (plus précisément en ions séparés par le solvant) et la viscosité du solvant (plus précisément de l'électrolyte). La conductivité d'un électrolyte est conditionnée par la concentration en ions libres et ions séparés par le solvant ; les paires d'ions au contact étant électriquement neutres ne contribuent pas à la conductivité. Cette dissociation est contrôlée par la constante d'association. Plus celle-ci est faible, plus la dissociation est forte. Les paramètres physico-chimiques qui gouvernent la dissociation sont d'une part, la constante diélectrique du solvant et, d'autre part la solvation des ions. Cette dernière s'exprime par les nombres donneurs et accepteurs, respectivement DN et AN. Les DN et AN de l'acétonitrile sont 18,3 et 14,1 et du carbonate de propylène sont 18,3 et 15,1 respectivement. De forts DN sont importants pour la solvation de petits cations comme Li⁺ ou Na⁺. Dans le cas de cations tels que TEA⁺ cet aspect est beaucoup moins important. Les AN, qui reflètent le caractère accepteur qui permet de solvater les anions, sont faibles en milieu aprotique et jouent donc un faible rôle sur la dissociation/solvation. Une faible viscosité du solvant favorise la mobilité ionique donc la conductivité. Ceci est illustré en comparant AN et PC (Figure III.17). Ce dernier est dix fois

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

plus visqueux que l'AN. C'est pourquoi la conductivité de l'électrolyte AN+TEABF4 est plus élevée que celle de son homologue à base de PC. Toutefois, la différence le rapport de conductivité entre les deux électrolytes n'est que d'un facteur de l'ordre de 5. La conductivité devant être inversement proportionnelle à la viscosité, l'écart entre ces deux rapports peut être dû à une plus forte dissociation du sel dans PC que dans AN en accord avec la plus forte valeur de constante diélectrique de PC (64 comparé à 36 pour AN).

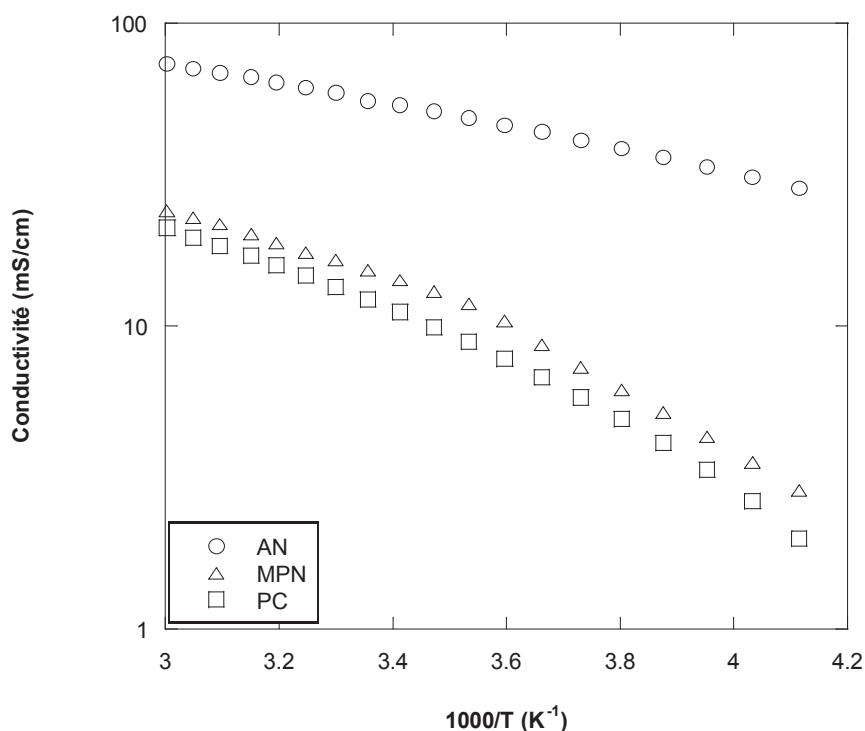


Figure III.17 : Conductivité des électrolytes préparés avec 1 M TEABF4 dans les solvants différents (Dans le cas de MPN, concentration du sel est 0,9 M)

Pour MPN on remarque que l'électrolyte est plus performant que celui mettant en jeu le PC malgré une concentration en sel plus faible. Dans ce cas, c'est également la viscosité qui conditionne la performance de l'électrolyte puisque $\eta_{MPN} \ll \eta_{PC}$ (Tableau III.10).

III.4 Caractérisations des membranes poreuses dans les différents électrolytes

(Résultats complémentaires à l'article)

III.4.1 Gonflement de la membrane PVdF et PVdF-HFP dans les électrolytes

Nous avons fourni, dans la partie III.2.4.3, les résultats de gonflement, obtenus sur membranes denses, du PVdF et du copolymère PVdF-HFP dans AN et AN+TEABF₄. Nous avons réalisé la même étude avec les autres solvants (PC et MPN) et leurs électrolytes.

Nous avons trouvé que le taux de gonflement du PVdF dans le PC et l'électrolyte PC+TEABF₄ est le même, jusqu'à 60°C, que celui obtenu dans l'AN et l'électrolyte AN+TEABF₄. Cette similitude de comportement est confirmée par la mesure de la concentration en sel dans la partie dense de la membrane macroporeuse. Pour les électrolytes à base de PC et d'AN, une concentration égale à $0,35 \pm 0,01$ M de TEABF₄ a été mesurée.

Concernant le PVdF-HFP, on observe un taux de gonflement plus élevé pour le PC que pour l'AN (Figure III.18) en accord avec la mesure de la concentration du sel dans la partie dense de la membrane (0,47 et 0,49 M respectivement pour AN et PC) (Tableau III.11).

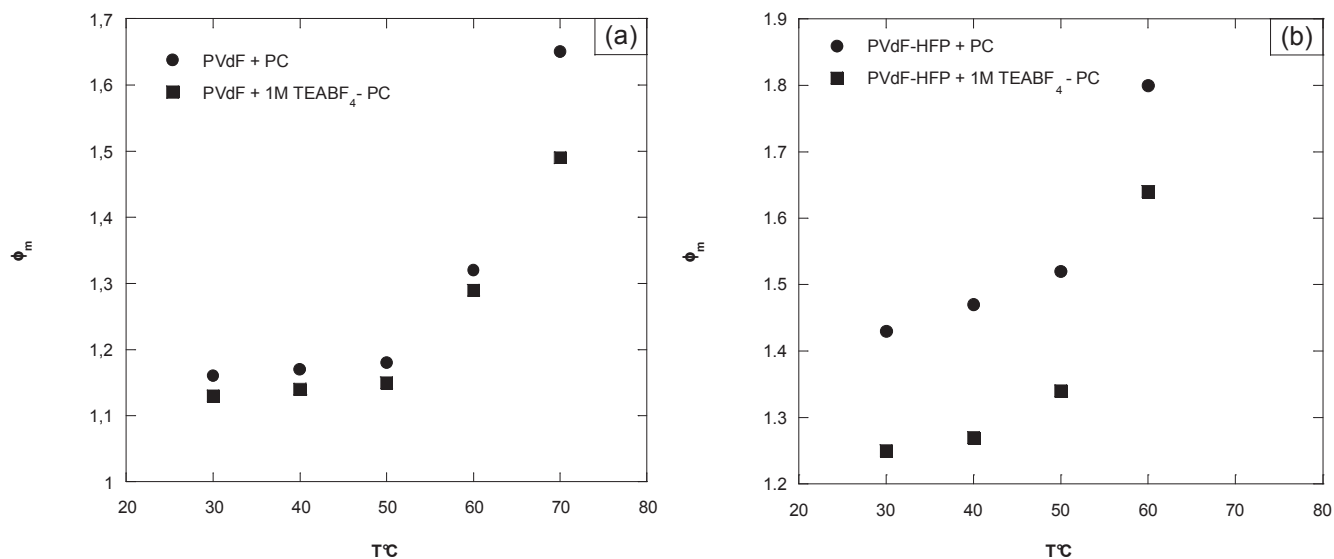


Figure III.18 : Taux de gonflement massique de (a) PVdF dense (b) PVdF- HFP dense dans PC et TEABF₄+ PC et en fonction de la température.

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Concernant MPN, on remarque qu'il présente une moins bonne affinité que PC et AN vis-à-vis de PVdF et PVdF-HFP. Ceci est confirmé par son plus faible taux de gonflement et une plus faible concentration en sel dans la partie dense du polymère.

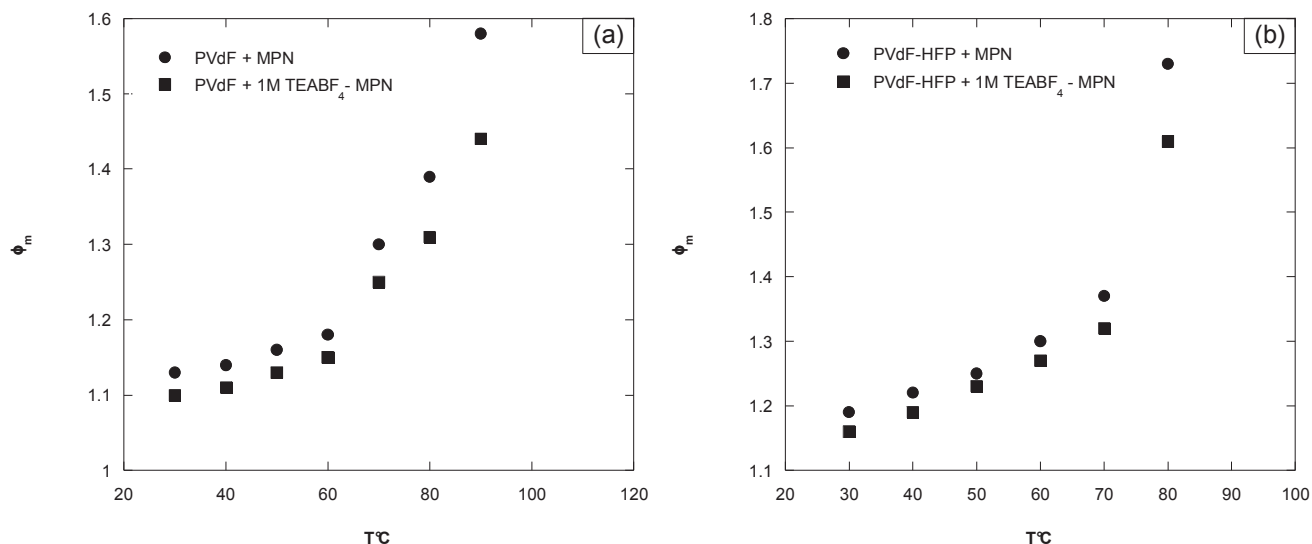


Figure III.18 : Taux de gonflement massique de (a) PVdF dense (b) PVdF- HFP dense dans MPN et TEABF₄+ MPN et en fonction de la température.

Tableau III.11 : Concentration en sel dans la membrane après gonflement dans les différents électrolytes. Température de gonflement = 30 °C.

Electrolytes	AN	PC	MPN
	1M en TEABF ₄		
C_{sel} dans PVdF pour C_{sel gft}=1 mol/L	0,34	0,35	-
C_{sel} dans PVdF pour C_{sel gft}= 0,9 mol/L	-	-	0,25
C_{sel} dans PVdF-HFP pour C_{sel gft}=1 mol/L	0,47	0,59	-
C_{sel} dans PVdF-HFP pour C_{sel gft}=0,9 mol/L	-	-	0,42

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Quels que soient les solvants utilisés, la concentration en sel dans la membrane de PVdF est bien plus faible que dans la solution de gonflement, ce qui confirme une plus faible affinité du sel pour le PVdF que pour les solvants. Nous avons aussi déterminé cette affinité pour différentes concentrations du sel dans l'AN, en fonction de la température. Pour cette étude nous avons choisi deux concentrations (0,5 et 1 mol/L) et trois températures (20°C, 30°C et 60°C) différentes (Tableau III.12).

Tableau III.12 : Concentration en sel dans la membrane pour deux concentrations différentes de la solution de gonflement en fonction de la température.

Solutions de gonflement	AN		
	20°C	30°C	60°C
C_{sel} dans PVdF pour C_{sel gft}=1 mol/L	0,28 (28%)	0,34 (34%)	0,78 (78%)
C_{sel} dans PVdF pour C_{sel gft}=0,5 mol/L	0,09 (18%)	0,14 (28%)	0,26 (52%)

A une température donnée, les plus fortes quantités de sel incorporées sont reliées à la concentration en sel de l'électrolyte. Toutefois, l'augmentation de concentration dans la membrane n'est pas parfaitement corrélée à celle de l'électrolyte.

L'augmentation de température, favorisant le gonflement de la membrane par l'électrolyte, se traduit, quelle que soit la concentration en sel de la solution de gonflement, par une augmentation de la concentration en sel dans le PVdF.

III.4.2 Propriétés mécaniques de la membrane PVdF dans les électrolytes

Précédemment nous avons déjà observé que la tenue mécanique de la membrane poreuse augmente en présence du sel dans AN. Dans cette partie nous avons étudié trois critères différents : premièrement, nous avons caractérisé la tenue mécanique de la membrane dense du PVdF dans l'électrolyte préparée avec 1M TEABF₄ dans AN afin de confirmer que le renforcement provient de la présence du sel dans les pores mais pas d'une interaction de réseau membrane/sel. Dans un second temps, nous avons déterminé l'effet de la

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

concentration du sel dans AN sur la tenue mécanique de la membrane poreuse. Enfin, nous avons examiné l'influence d'autres solutions d'électrolytes préparés avec PC et MPN sur les propriétés mécaniques du PVdF.

III.4.2.1 L'effet de TEABF_4 dans AN sur la membrane dense du PVdF

Nous avons laissé gonfler la membrane dense, à 30°C pendant 48h, dans l'AN et l'électrolyte AN- TEABF_4 1M. La membrane imprégnée, lavée puis essuyée, est caractérisée par DMA.

L'AN exerce un effet plastifiant vis-à-vis de PVdF, en présence ou en absence de sel. Par exemple, à 25°C, les modules de conservation du PVdF, PVdF-AN et PVdF-AN+ TEABF_4 sont respectivement 741, 320 et 560 MPa (Figure III.19).

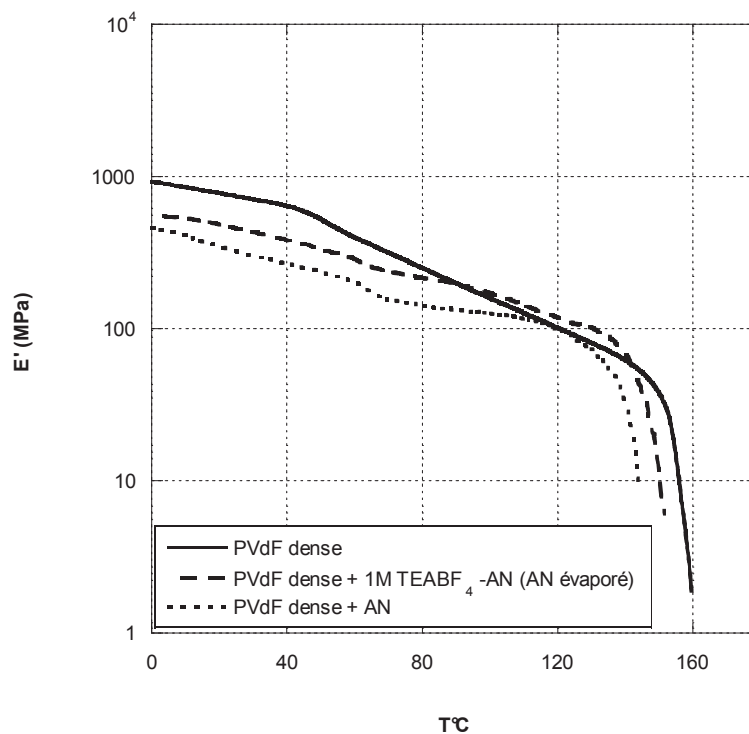


Figure III.19 : Module de conservation, en fonction de la température, de la membrane dense de PVdF, vierge et gonflée dans l'AN avec et sans sel.

L'effet plastifiant est moins fort en présence de sel. Il faut remarquer que, contrairement à la membrane macroporeuse, la présence de sel, après évaporation de l'AN, ne conduit pas à une meilleure tenue mécanique.

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Ce comportement tendrait à montrer que le renforcement mécanique observé sur des membranes macroporeuses serait dû à la présence du sel dans les pores.

III.4.2.2 Effet de la concentration en TEABF₄ dans les électrolytes à base d'AN sur la membrane poreuse de PVdF

Afin de mieux comprendre l'effet du sel sur la tenue mécanique de la membrane, nous avons fait varier sa concentration (de 0,25 à 1,5M) dans l'électrolyte et effectué l'analyse par DMA des membranes macroporeuses gonflées par les électrolytes puis séchées (pour éliminer l'AN) (Figure III.20).

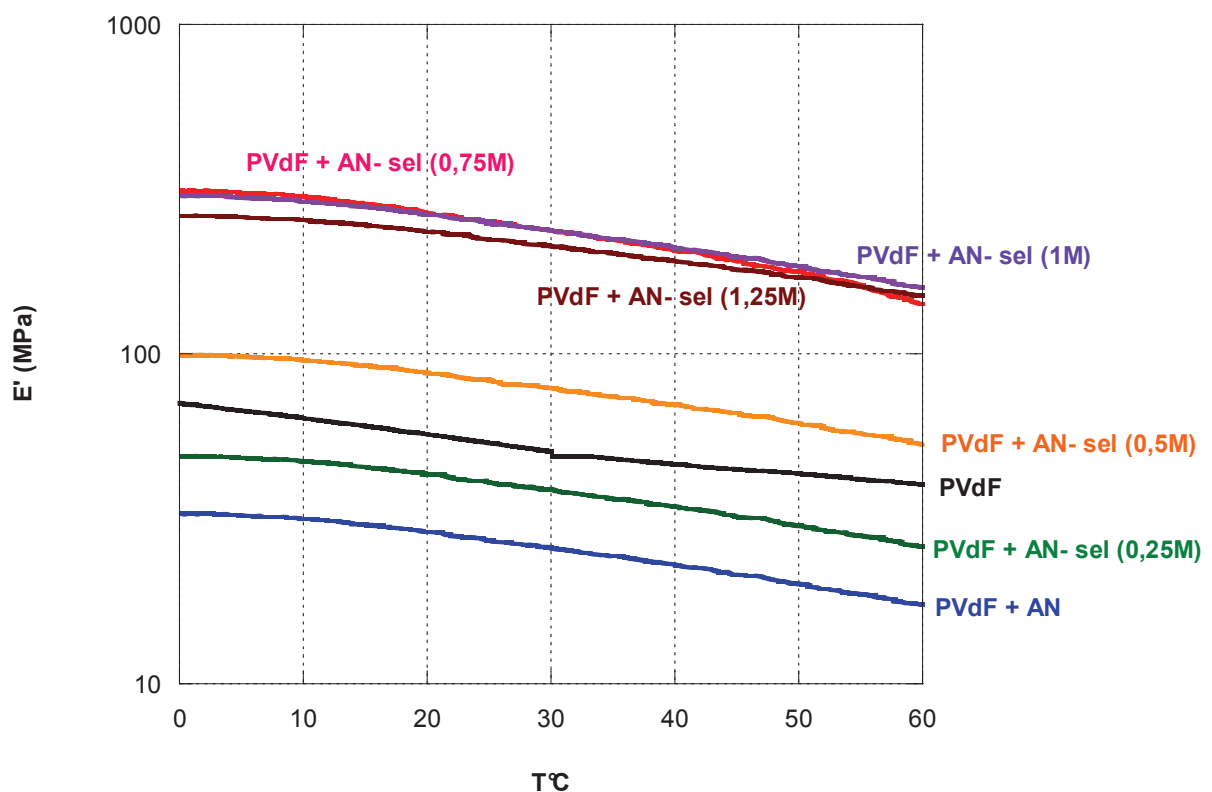


Figure III.20 : Comparaison, en fonction de la température, des modules de conservation de la membrane poreuse vierge de PVdF et des membranes séchées après gonflement dans les différents électrolytes.

On observe deux effets successifs et antagonistes. L'addition d'AN conduit à la diminution de tenue mécanique. Bien que ce solvant soit très volatile, il est probable que l'AN contenu dans la partie dense soit plus difficile à évaporer. Il joue ici le rôle de plastifiant. Puis dès que l'électrolyte contient du sel, on observe un renforcement mécanique de la membrane. Ce

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

renforcement croît régulièrement jusqu'à une concentration en TEABF₄ de l'ordre de 0,75M. Au-delà, on observe un phénomène de saturation ; la tenue mécanique n'évoluant plus. Une concentration en TEABF₄ de 0,5 à 0,75 M comme évoqué précédemment, l'augmentation est due à l'accumulation du sel dans les pores. Au delà de cette concentration, il est probable que l'augmentation de la quantité du sel au sein des pores contribue à leur expansion. De plus on observe à la formation d'un dépôt du sel solide en surface rendant la membrane cassante.

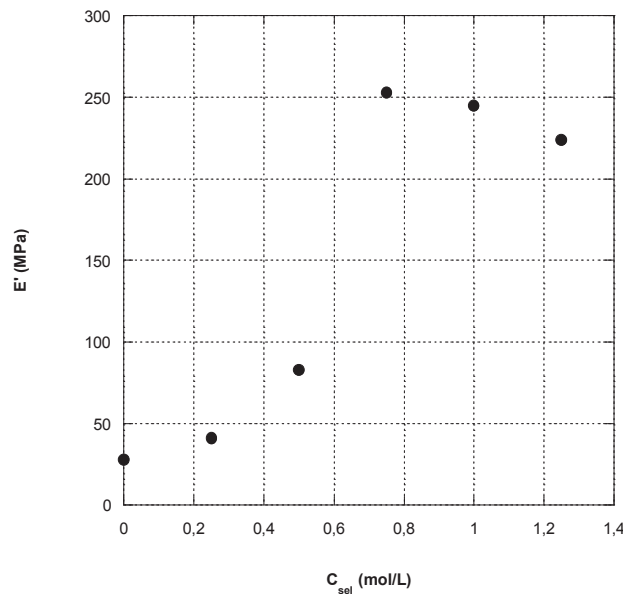


Figure III.21 : Module de conservation, à 25°C, des membranes imprégnées dans les électrolytes de concentration variable puis séchées.

Un lavage des membranes à l'éthanol, qui permet d'extraire le sel au sein des pores, conduit à des membranes présentant les mêmes caractéristiques mécaniques qu'une membrane fraîchement préparée. Ceci montre que l'accumulation de sel ne contribue pas à une modification de la structure macroporeuse des membranes.

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

III.4.2.3 L'effet, sur PVdF, du TEABF₄ en solution dans les autres solvants

Nous avons préparé deux solutions de TEABF₄ (1M) dans PC et MPN pour connaître l'effet de ces deux électrolytes sur la tenue mécanique de la membrane PVdF. Nous avons déjà vu que la membrane gonflée dans l'électrolyte AN-1M de TEABF₄ a un E' environ 5 fois plus élevée que la membrane sèche. Nous avons conclu que, cette augmentation résulte du remplissage des pores de la membrane et que ce remplissage renforce la membrane.

Concernant PC, ce solvant est beaucoup moins volatile que AN (T_{eb}=240°C). Nous avons donc pu étudier son effet par DMA.

On remarque qu'en présence de PC, la tenue mécanique de la membrane a fortement diminué (E'=7MPa à 25°C) montrant l'effet plastifiant de PC. De plus, à plus haute température (>80°C), la membrane se solubilise dans PC (Figure III.22).

Après évaporation du PC, on remarque, comme dans le cas de l'électrolyte AN + TEABF₄, un renforcement mécanique de la membrane. Ce renforcement est moindre que celui observé avec les électrolytes à base d'AN. Cette différence est probablement due à la plus difficile élimination du PC, dont les traces contribuent à compenser (par son effet plastifiant) en partie le renfort dû à la présence du sel dans les pores.

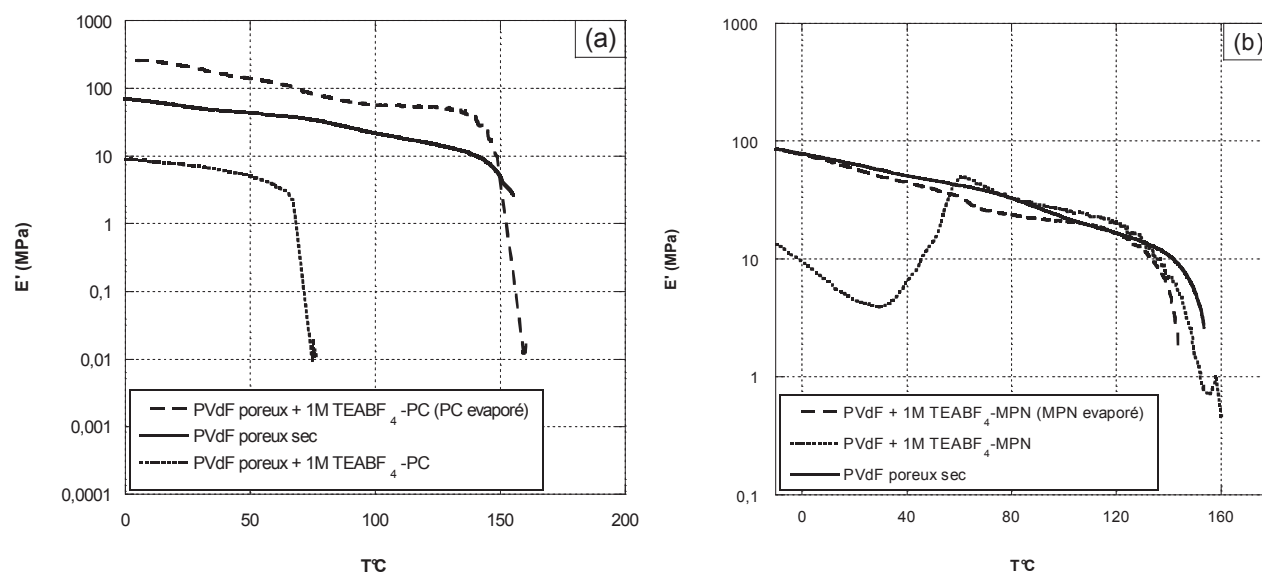


Figure III.22 : Module de conservation de la membrane poreuse sec et gonflée dans (a) 1M TEABF₄ – PC et (b) 0,9M TEABF₄ – MPN

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

Pour MPN, on observe un comportement totalement différent. La membrane imprégnée de MPN + TEABF₄ (T_{eb}=164°C) présente à basse température une relative faible tenue mécanique démontrant l'effet plastifiant de ce solvant. Puis durant l'expérience (sous flux N₂) l'augmentation de la température permet d'élimination progressive de MPN. A partir de 60°C, (dans les conditions expérimentales) la membrane retrouve une tenue mécanique équivalente à celle d'une membrane PVdF, étonnement, sans effet de renfort du sel. Cette absence de renfort est confirmée par la similitude de comportement d'une membrane PVdF et d'une membrane imprégnée de MPN+ TEABF₄ puis séchée.

Tableau III.13 : Module de conservation de la membrane poreuse gonflée dans les solvants et les électrolytes. (Modules avec le sel et après évaporation de solvant et E' de la membrane vierge est 55 MPa)

Solvant	AN		PC		MPN	
C _{sel} (mol/L)	0	1	0	1	0	0,9
E' _{Membrane poreuse PVdF} (MPa)	26	245	7	158	4	53

III.4.3 Conductivités des membranes du PVdF et PVdF-HFP dans les électrolytes

Nous avons fourni, dans la section III.2.4.3.4, les valeurs de conductivité des membranes poreuses à base de PVdF et PVdF-HFP dans l'électrolyte de 1 M TEABF₄ – AN. La connaissance des conductivités de nos membranes dans un autre électrolyte de référence (TEABF₄-PC) est essentielle pour savoir si ces nouvelles membranes peuvent être substituées aux séparateurs commerciaux. Nous avons étendu ces caractérisations aux électrolytes à base de MPN, qui reste une des alternatives aux électrolytes à base d'AN.

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

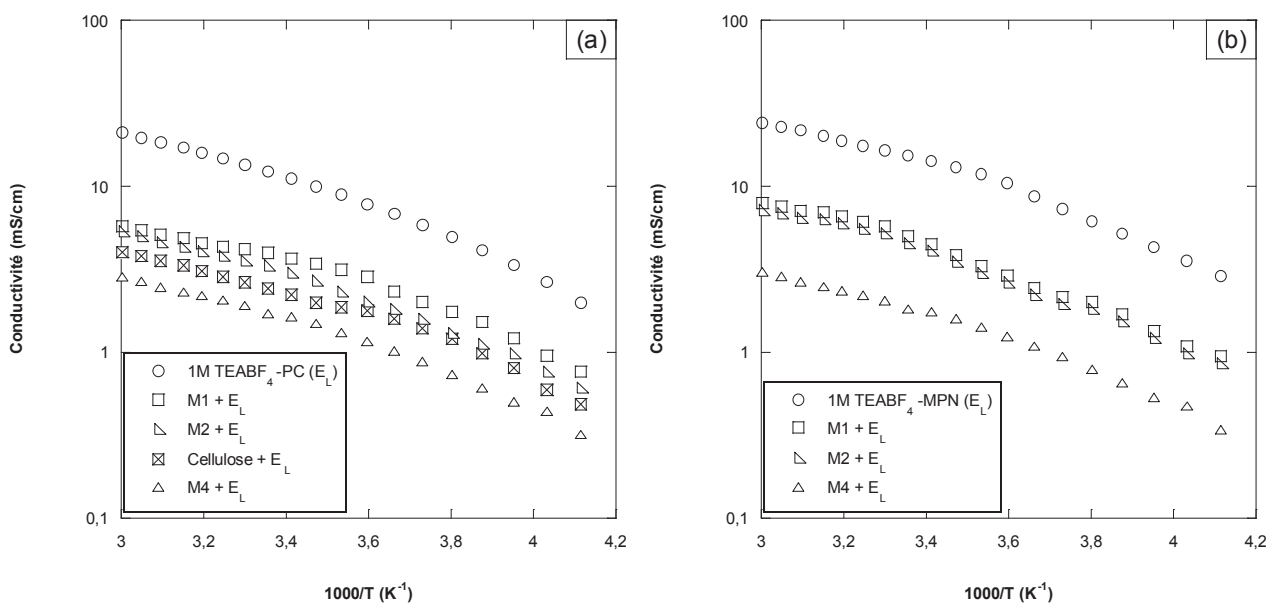


Figure III.23 : Conductivités ioniques des électrolytes liquides et membranes dans (a) 1M TEABF₄ – PC et (b) 0,9M TEABF₄ – MPN

La Figure III.23 rassemble les résultats de conductivité des membranes poreuses remplies par les électrolytes à base de PC et de MPN. Comme pour les électrolytes à base d'AN, les conductivités des ensembles séparateur + électrolyte décroissent pour les électrolytes à base de PC comme de MPN, selon M1 (15% PVdF) > M2 (17% PVdF) > Cellulose > M4 (15% PVdF-HFP). Comme attendu les valeurs de N_M et de tortuosité varient très peu selon l'électrolyte (Tableau III.14).

Tableau III.14 : Conductivités (à 25°C), N_M et tortuosités des membranes dans trois électrolytes différents.

Membrane	Porosité %	AN $C_{sel} = 1 \text{ mol/L}$ $\sigma_0 = 55 \text{ mS/cm}$			PC $C_{sel} = 1 \text{ mol/L}$ $\sigma_0 = 12 \text{ mS/cm}$			MPN $C_{sel} = 0,9 \text{ mol/L}$ $\sigma_0 = 15 \text{ mS/cm}$		
		σ mS/cm	N_M	τ	σ mS/cm	N_M	τ	σ mS/cm	N_M	τ
		M1	80	18	3,1	1,6	4	3	1,6	5
M2	70	15	3,6	1,6	3,3	3,6	1,6	4,5	3,3	1,5
M4	50	4	11	2,4	1,7	7,1	1,9	1,8	6,7	1,8
Cellulose	65	10	5,5	1,9	2,4	5,1	1,8	-	-	-

La membrane élaborée à partir d'une solution de 15% de PVdF (M1) est la plus conductrice, quel que soit l'électrolyte utilisé. Le résultat est cohérent car la conductivité est corrélée à la porosité ; M1 présentant la plus forte porosité.

Concernant l'influence de l'électrolyte sur la conductivité des membranes, leur classement suit celui des électrolytes illustré par une même valeur de N_M pour les trois électrolytes étudiés. Il n'existe pas d'interaction spécifique d'un solvant vis-à-vis d'un type de polymère qui pourrait contribuer à modifier un ou plusieurs paramètres de l'électrolyte, tels que la viscosité, le taux de dissociation, etc., dans les pores.

On peut donc en conclure que le remplissage de la porosité par les électrolytes, ne modifie pas leurs caractéristiques physico-chimiques.

III.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les propriétés physico-chimiques des membranes macroporeuses préparées par inversion de phase. Deux méthodes différentes de préparation ont été utilisées : (i) immersion-précipitation, (ii) évaporation du solvant d'un mélange solvant/non-solvant.

Bien que nous soyons parvenus à élaborer des membranes par immersion-précipitation, nous avons opté pour la seconde méthode. En effet, d'une part la précipitation requiert d'importantes quantités de non-solvant organique, ce qui paraît rédhibitoire pour une application industrielle et, d'autre part, la première méthode n'est pas favorable à l'incorporation d'additifs (monomères, charges) dans les séparateurs.

Nous avons utilisé trois différents grades de PVdF : un homopolymère de PVdF, et deux copolymères PVdF-HFP et PVdF-CTFE. Les meilleures propriétés ont été obtenues avec l'homopolymère. L'utilisation du copolymère PVdF-HFP pénalise à la fois la tenue mécanique et la conductivité tandis que le donne tandis que le copolymère PVdF-CTFE se dissout dans les électrolytes. Le plus haut taux de cristallinité de l'homopolymère limite en effet son gonflement en présence d'AN et de PC et, a fortiori, en présence d'électrolytes. En effet les interactions du sel avec le solvant d'électrolyte créent un nouveau solvant, plus polaire, dont on ne connaît pas le paramètre de solubilité.

Nous avons démontré que la conductivité est reliée à la porosité et à la tortuosité de la membrane. La membrane la plus poreuse est la plus conductrice. Ainsi le séparateur PVdF de porosité 80% rempli par l'électrolyte à base d'AN atteint, à 25°C, 18mS/cm, tandis que dans

III. Elaboration, par inversion de phase, de séparateurs macroporeux à base de PVdF

les mêmes conditions mais avec le séparateur commercial en cellulose, de porosité 65%, la conductivité n'atteint que 10 mS/cm.

Nos membranes présentent également une bonne stabilité thermique, en revanche leurs propriétés mécaniques sont significativement plus faibles que celles des membranes commerciales. Pour y pallier nous avons tenté deux approches, qui seront discutées dans les prochains chapitres (i) les tentatives de renfort par une voie composite ou (ii) par irradiation.

D'autres solvants ont également été testés (PC, MPN). Les résultats obtenus montrent que les électrolytes mettant en jeu ces deux solvants ne rivalisent pas, en termes de conductivité, avec les performances élevées obtenues avec l'AN. Toutefois, ces nouveaux électrolytes présentent de bonnes conductivités et, point fort, des points éclair, beaucoup plus élevés que celui d'AN, qui les rendent très intéressants.

Références

- [1] H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, and R. W. Baker, *Desalination*, **16**, 179, 1975.
- [2] R. F. Blanks and J. M. Prausnitz, *Industrial & Engineering Chem. Fundamentals*, **3**, 1, 1964.
- [3] M. Belmares, M. Blanco, W. A. Goddard, R. B. Ross, G. Caldwell, S.-H. Chou, J. Pham, P. M. Olofson and C. Thomas, *J. Computational Chem.*, **25**, 1814, 2004.
- [4] D. W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, and I. NetLibrary, *Properties of Polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, 1990.
- [5] J. Brandrup, E.H Immergut, *P. Handbook*, Eds. Wiley: New York, 1989.
- [6] D. Djian, *thèse INPG*, 2005.
- [7] S. Yamazaki, A. Takegawa, Y. Kaneko, J.-ichi Kadokawa, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *Electrochem. Commun*, **11**, 68, 2009.
- [8] M. Selvakumar, D. K. Bhat, and N. Surathkal, *J. Applied Poly. Sci.*, **110**, 594, 2008.
- [9] P. Sivaraman, S. K. Rath, V. R. Hande, A. P. Thakur, M. Patri, and A. B. Samui, *Synthetic Metals*, **156**, 1057, 2006.
- [10] P. Sivaraman, V. R. Hande, V. S. Mishra, and C. Rao, others, *J. Power Sources*, **124**, 351, 2003.
- [11] A. Manuel Stephan and Y. Saito, *Solid State Ionics*, **148**, 475, 2002.
- [12] G. L. Ji, B. K. Zhu, Z. Y. Cui, C. F. Zhang, and Y. Y. Xu, *Poly.*, **48**, 6415, 2007.
- [13] H. Huang and S. L. Wunder, *J. Power Sources*, **97**, 649, 2001.
- [14] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, and H. Lignier, *J. Power Sources*, **187**, 575, 2009.
- [15] J. H. Cao, B. K. Zhu, and Y. Y. Xu, *J. Memb. Sci.*, **281**, 446, 2006.
- [16] F. Boudin, X. Andrieu, C. Jehoulet, and I. I. Olsen, *J. Power Sources*, **81-82**, 804, 1999.
- [17] A. Magistris, P. Mustarelli, F. Parazzoli, E. Quartarone, P. Piaggio, and A. Bottino, *J. power sources*, **97**, 657, 2001.
- [18] E. Quartarone, P. Mustarelli, and A. Magistris, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10828, 2002.
- [19] J. Saunier, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and L. Maniguet, *J. Poly. Sci. Part B*, **42**, 2308, 2004.
- [20] J. Saunier, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and G. Caillon, *J. power sources*, **119**, 454, 2003.
- [21] A. Bottino, G. Camera-Roda, G. Capannelli, and S. Munari, *J. Memb. Sci.*, **57**, 1, 1991.
- [22] J. G. Wijmans, J. Kant, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *Poly.*, **26**, 1539, 1985.
- [23] Y. Rosenberg, A. Siegmann, M. Narkis, and S. Shkolnik, *J. Applied Poly. Sci.*, **43**, 535, 1991.

- [24] Y. Mikamoto, H. Miyagi, K. Asai, *J. Poly. Sci. Part B*, **18**, 597, 1980
- [25] J. Saunier, W. Gorecki, F. Alloin, and J. Y. Sanchez, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2487, 2005.
- [26] K. K. Patel, J. M. Paulsen, and J. Desilvestro, *J. Power sources*, 122, 144, 2003.
- [27] M. Herstedt, W.A. Henderson, M. Smirnov, L. Ducasse, L. Servant, D. Talaga and J.C. Lassègues, *J. Molecular Structure*, **783**, 145, 2006.
- [28] C. Naudin F. Bonhomme, J. L. Bruneel, L. Ducasse, J. Grondin, J. C. Lassègues and L. Servant, *J. Raman Spectroscopy*, **31**, 979, 2000.
- [29] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nature Materials*, **2**, 402, 2003.
- [30] M. Gratzel, *J. Photochem. and Photobiology C: Photochem. Reviews*, **4**, 145, 2003.
- [31] S. Günes and N. S. Sariciftci, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 581, 2008.
- [32] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, and S. Yanagida., *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12809, 2001.
- [33] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *Nano letters*, **6**, 215, 2006.
- [34] Z. Zhang, Y. Lai, J. Li, and Y. Liu, *J. Central South University of Technology*, **16**, 247, 2009.
- [35] J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. the Electrochem. Soc.*, **144**, 2417, 1997.

CHAPITRE IV

Membranes macroporeuses composites

IV.1 Introduction

Nous avons précédemment caractérisé les membranes macroporeuses préparées sans aucun additif ou matériaux de renfort.

L'amélioration des propriétés physiques des matériaux polymères par des fibres est une technique très connue dans le domaine des batteries. Les fibres qui sont largement utilisés avec les polymères fluorés sont le polyéthylène (PE) et le polyéthylène téréphtalate (PET) [1-8].

Dans les batteries Li-ion, des matériaux de renfort non-tissés sont principalement utilisés pour les électrolytes polymère gélifiés. Ces matériaux sont choisis pour leur faible gonflement et leur bonne mouillabilité dans les électrolytes. Dans le cas de PVdF-HFP, même s'il présente une bonne mouillabilité vis-à-vis de l'électrolyte, son fort taux de gonflement est un inconvénient pour cette application. C'est pourquoi, des matériaux non-tissés sont principalement utilisés avec le PVdF-HFP.

La couche de matériau de renforcement doit avoir les propriétés suivantes:

- La couche de tissu doit avoir une porosité élevée avec des tailles de pores assez élevée ($> 50\mu\text{m}$)
- Elle doit avoir une bonne interaction avec le polymère, pour obtenir une bonne interface tissu / polymère
- Elle doit, en présence de l'électrolyte, avoir un taux de gonflement négligeable
- Elle doit être inerte vis-à-vis des composants de la batterie /supercondensateur.
- Elle doit avoir une température de fusion supérieure à celle du polymère si celui-ci est semi-cristallin

Dans notre travail, nous avons testé trois types de support : la cellulose, le PET et le polyamide 6.6 (PA) (Figure IV.1). Malheureusement, dans le cas de la cellulose, la trop faible adhérence cellulose/PVdF ne nous a pas permis d'obtenir, par inversion de phase, de bonnes membranes composites. En fait le mélange solvant/non-solvant que nous avons utilisé pour le PVdF a contribué à détruire la structure enchevêtrée de la cellulose. Nous n'avons pas caractérisé ce type de matériau composite.

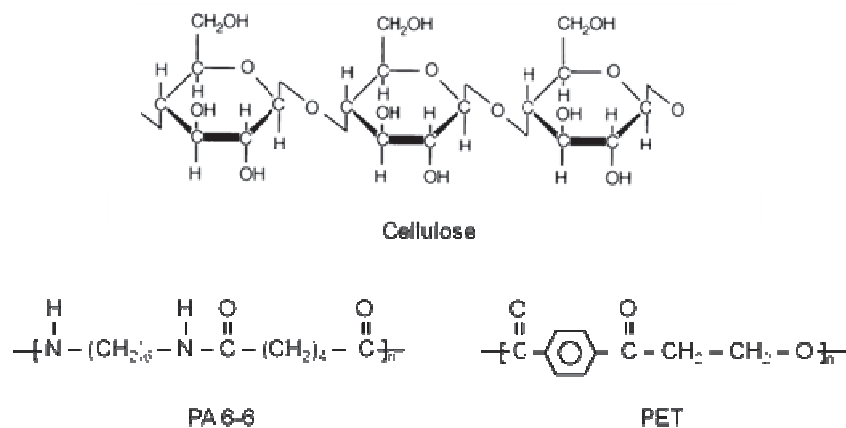


Figure IV.1 : Structures chimiques des matériaux renforts

Si quelques travaux ont été réalisés dans le domaine des batteries Li-ion, en revanche dans la littérature, il apparaît que l'utilisation de renfort n'est jamais évoquée pour l'élaboration de séparateur de supercondensateur. Dans le cas des séparateurs de batteries au lithium, de nombreux renforts ont été utilisés tels que le PE et PET. L'utilisation du PA, dans les électrolytes de batteries Li-ion, n'a jamais fait l'objet de publications*. Nos membranes composites ont été préparées à partir de solutions à 15% en masse de PVdF (dans le mélange acétone/xylène) coulées sur le réseau fibreux de PET ou de PA. Les conditions de préparation sont données dans la partie expérimentale (chapitre VI).

IV.2 Renforcement de la membrane poreuse du PVdF par le PET

IV.2.1 Morphologie de la membrane

La Figure IV.2 qui compare les images MEB du PET et de la membrane composite PVdF/PET montre que cette dernière a une structure relativement poreuse (55%). La coupe transversale de la membrane confirme que le polymère a bien recouvert tout le tissu de PET (sur les deux faces).

* En fait de travaux de notre groupe qui feront l'objet d'une prochaine publication montrent que les sels de lithium dégradent les tissus de PA.

IV. Membranes macroporeuses composites

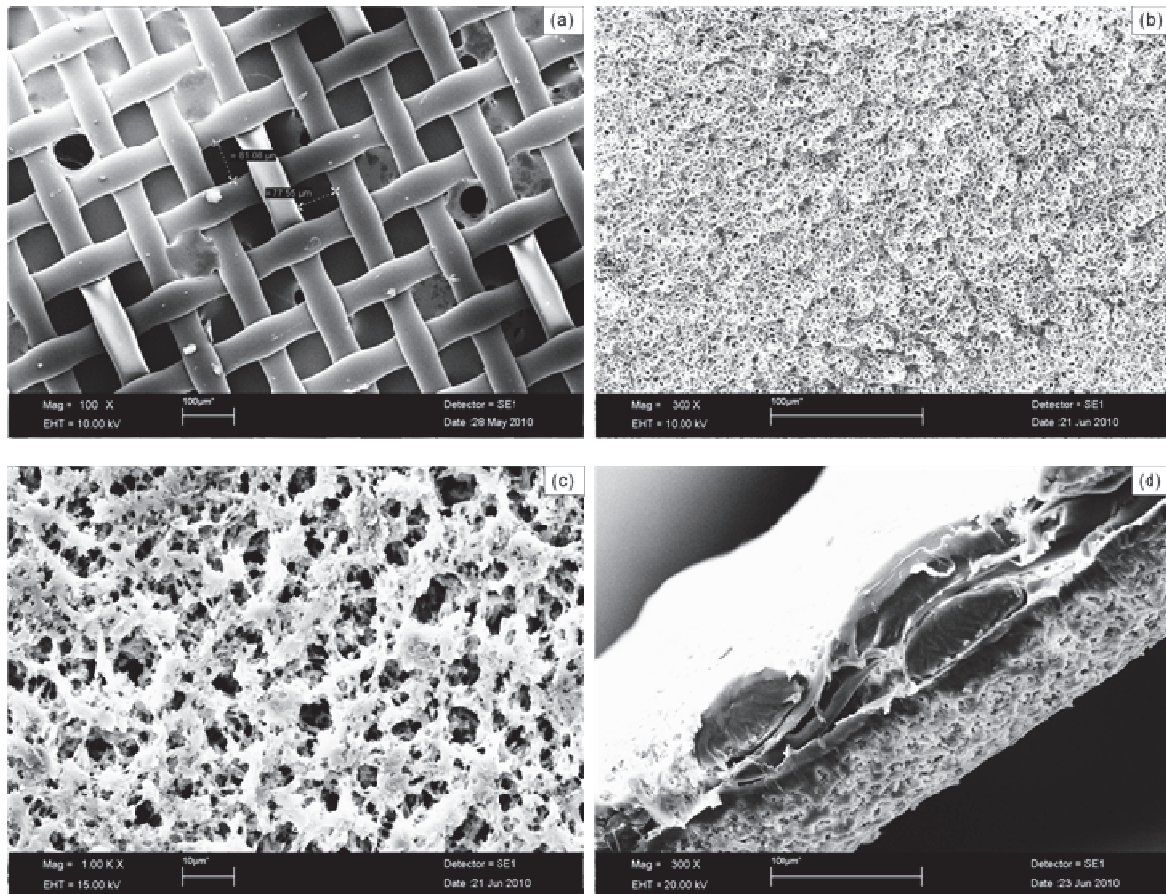


Figure IV.2 : Images MEB de (a) Tissu PET (b) surface côté air du PVdF+PET (x300), et (c) surface côté air du PVdF+PET (x1000) et (d) coupe transversale du PVdF+PET (x300)

Compte tenu que l'épaisseur initiale de tissu seul est déjà de $100\mu\text{m}$, nous n'avons pas pu obtenir un film très mince. L'épaisseur de la membrane composite préparée sur PET est de $160\mu\text{m}$. On remarque que la taille des pores varie selon la face de la membrane.

Côté air, la taille des pores est comprise entre 2 et $6\mu\text{m}$. Côté support (Aluminium), en raison probablement d'une plus faible vitesse d'évaporation du solvant, la taille des pores est relativement plus faible entre 1 et $4\mu\text{m}$. Le Tableau IV.1 résume les propriétés physiques des membranes.

IV.2.2 Propriétés thermiques et mécaniques

La Figure IV.3 montre les thermogrammes DSC de PVDF, de la matrice de PET tissée et de la membrane composite PVdF/PET. PVDF et PET présentent des pics endothermiques à 169 et 255°C , qui sont attribués à leurs fusions. Concernant le composite, la température de fusion du PET n'a pas changé alors que celle du PVdF a diminué de 169°C à 167°C , écart qui n'est pas significatif.

IV. Membranes macroporeuses composites

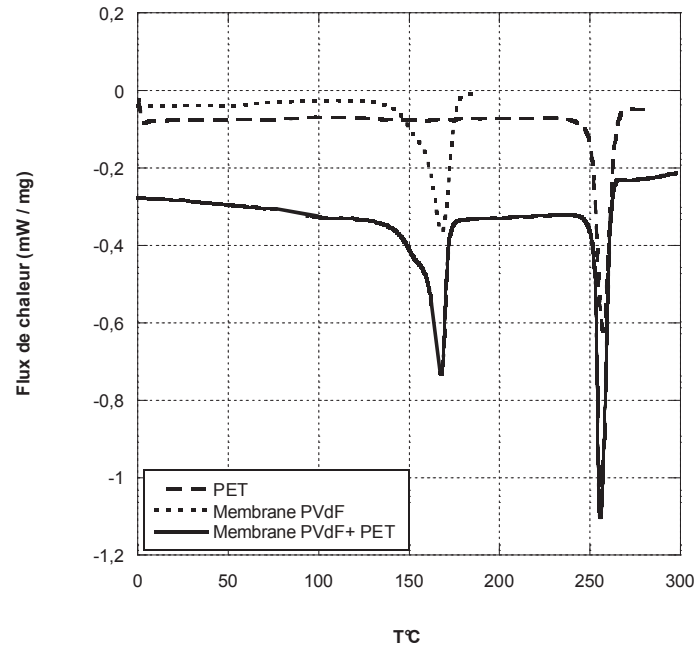


Figure IV.3 : Thermogramme de DSC des membranes PVdF et composite.

Le tissu de PET vierge a une tenue mécanique très élevée jusqu'à de très hautes températures (240°C). Quand il est associé au PVdF, le module de la membrane est supérieur à celui du PET jusqu'à la T_f du PVdF. Toutefois, au delà de la fusion du PVdF, la membrane composite conserve une très bonne tenue mécanique jusqu'à la fusion du PET (Figure IV.4).

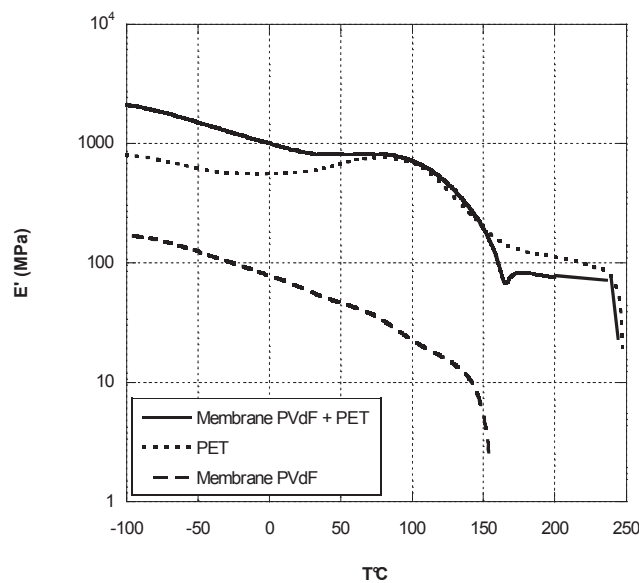


Figure IV.4 : Modules de conservation des membranes sans électrolyte en fonction de la température

IV. Membranes macroporeuses composites

Le tableau IV.1 compare les caractéristiques des membranes vierges et gonflées par les électrolytes 1 et 2. Au niveau du taux de porosité, celui de la membrane composite (50%) est inférieur à celui du tissu PET (65%) et très inférieur au maxima obtenu pour une membrane PVdF (80%). La limite supérieure pour une membrane composite, incorporant ce tissu, est bien entendu de 65%. Les modules E' , tant du tissu que de la membrane composite, diminuent après imprégnation par les électrolytes. La plus forte diminution observée avec l'électrolyte 2, tient à l'évaporation partielle de l'AN de l'électrolyte 1 qui fausse la mesure. Compte-tenu des paramètres de solubilité voisins pour l'AN et le PC on peut présumer que l'impact des 2 électrolytes sur la tenue mécanique du tissu comme de la membrane composite devrait être similaire. La chute de module la plus spectaculaire est observée après imprégnation de la membrane composite par l'électrolyte 2 à base de PC. Cette chute est d'autant plus forte (i) que le PVdF, du fait de sa phase cristalline, accroît, à 25°C, E' par rapport à celui du PET et (ii) que l'électrolyte liquide, en plastifiant la phase PVdF, diminue sensiblement sa contribution à la tenue mécanique de la membrane composite. Toutefois la tenue mécanique de la membrane composite imprégnée est plus forte que celle du tissu de PET imprégné.

Le tableau IV.1 récapitule toutes les propriétés des membranes.

Tableau IV.1 : Propriétés physiques des membranes poreuses sèche et gonflé dans les électrolytes différents à 25°C.

Membranes	Epaisseur (μm)	Taille des pores (μm)	Porosité %	E' (MPa)
PVdF sèche	30	1-5	80 \pm 2	56
PET sèche	100	77-81	65	525
PET gonflé dans E_{L1} (AN)	100	-	-	510
PET gonflé dans E_{L2} (PC)	102 \pm 1	-	-	460
PVdF + PET sèche	160	1-6	50 \pm 2	750
PVdF + PET gonflé dans E_{L1} (AN)	160	-	-	563
PVdF + PET gonflé dans E_{L2} (PC)	160	-	-	490

IV. Membranes macroporeuses composites

Nous avons voulu compléter cette étude par des tests en traction aux grandes déformations. Cependant la trop forte tenue mécanique du PET dans le composite ne nous a pas permis, à cause des limitations de notre matériel, d'explorer des forces de traction suffisamment élevées ($> 20\text{N}$) pour observer des déformations importantes de la membrane.

IV.2.3 Conductivités

Les courbes d'Arrhenius de conductivité de séparateurs immergés dans 1M TEABF_4 dans AN (E_{L1}) et PC (E_{L2}) sont reportées dans la Figure IV.5. Les conductivités ioniques des membranes composites atteignent $15,6$ et $3,9$ mS/cm à 25°C après imprégnation par respectivement E_{L1} et E_{L2} . Ces valeurs sont plus élevées celles obtenues pour le séparateur PET seul ($12,4$ et $2,5$ mS/cm respectivement). Cette amélioration est probablement due à la bonne affinité PVdF/électrolyte qui contribue à sa meilleure absorption comparativement au PET seul. Ceci a déjà été observé dans la littérature [1], [6].

De plus, il est probable que la présence du PVdF moins rigide que le PET, permette un meilleur contact membrane / électrode et diminue de ce fait l'impédance mesurée.

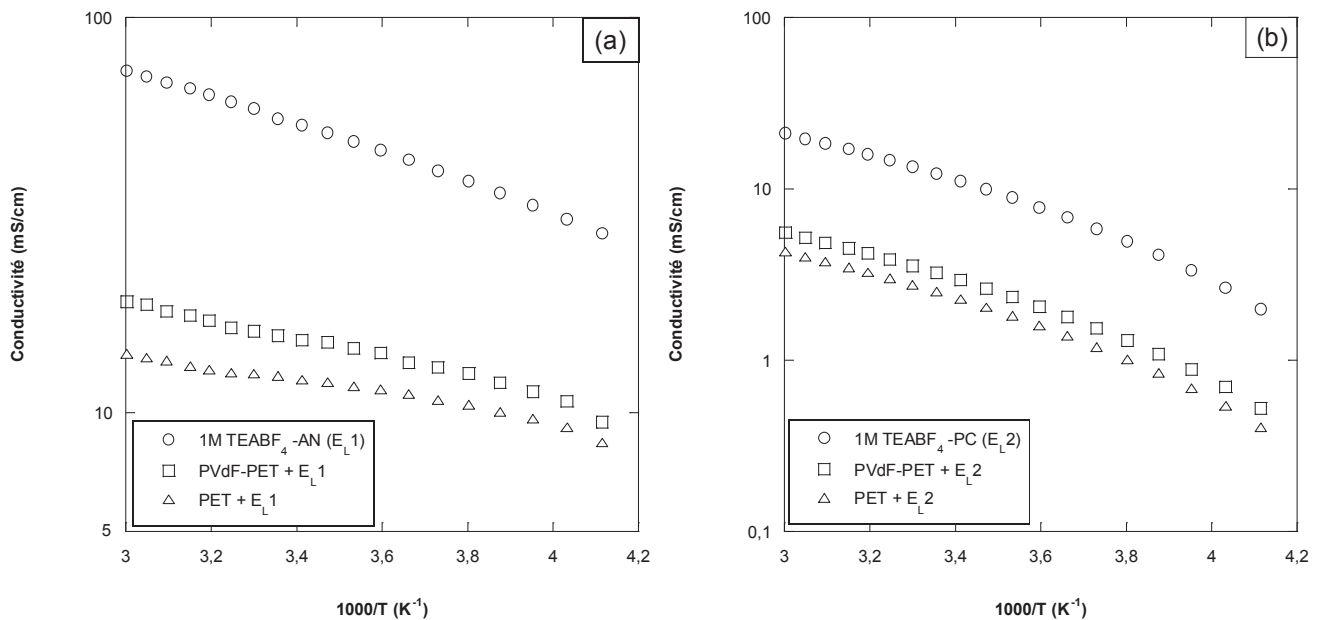


Figure IV.5 : Conductivités, en fonction de la température, des membranes composites et à base de tissu imprégnés par (a) E_{L1} et (b) E_{L2}

IV.3 Renforcement de la membrane poreuse du PVdF par le PA

IV.3.1 Morphologie de la membrane

Le tissu de PA que nous avons utilisé dans cette étude était moins épais que le tissu de PET. L'épaisseur de tissu PA est 50 μm avec une porosité de 70%. Les tailles des pores de ce tissu sont de l'ordre de 60-65 μm (Figure IV.6a).

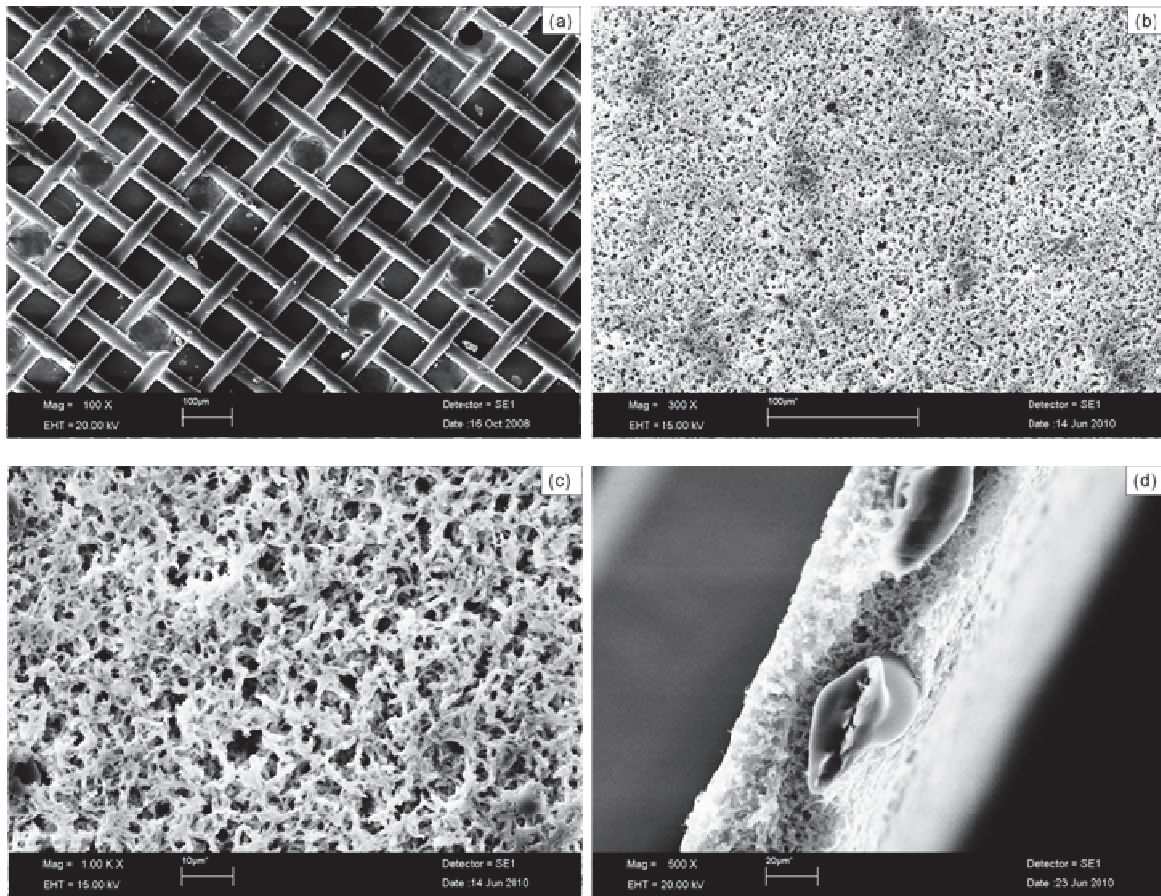


Figure IV.6 : Images MEB de (a) Tissu PA (x100) (b) surface côté l'air du PVdF+PA (x300), et (c) surface côté l'air du PVdF+PA (x1000) et (d) coup transversale (x500)

La membrane composite du PVdF/PA a une épaisseur d'environ 70 μm , avec une porosité de 40-45%, nettement plus faible que celle accessible avec du PVdF seul (80%). De plus, contrairement au PET, la taille des pores est uniforme sur les deux faces et est de l'ordre de 1 à 5 μm .

IV. Membranes macroporeuses composites

IV.3.2 Propriétés thermiques et mécaniques

Le tissu de PA a une température de fusion très élevée (250°C), qui est proche de celle du PET. Dans la membrane composite, comme observé avec le PET, nous observons une même diminution de la T_f du PVdF en présence du PA (167°C) qui pourrait être attribuée à la diminution du taux de cristallinité mais n'est pas significative. (Figure IV.7).

Nous avons également observé la transition vitreuse du PA (45°C) pendant la mesure de DSC. De plus, PA étant une matrice hydrophile, le signal observé vers 90°C pourrait être dû à l'évaporation de l'eau.

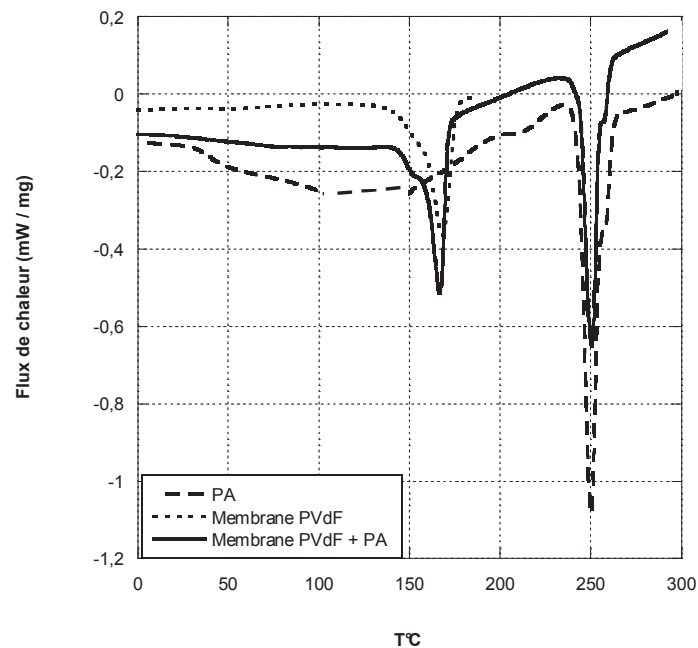


Figure IV.7 : Themogramme DSC des membranes PVdF et PA

Nous avons testé ces membranes en traction afin d'obtenir les informations sur leurs tenues mécaniques. La courbe de traction obtenue est présentée sur la Figure IV.8.

Le module d'Young (210 MPa) du tissu de PA est plus élevé que celui (160 MPa) de la membrane composite. La réalisation de l'inversion de phase sur le PA, par coulée d'une solution d'acétone et xylène, exercerait un effet plastifiant sur le PA qui contribue à une diminution de module de la membrane composite.

Ceci est confirmé par la caractérisation d'une membrane PA qui, après avoir été soumise à l'action du solvant, a des propriétés mécaniques inférieures à celles du PA initial.

IV. Membranes macroporeuses composites

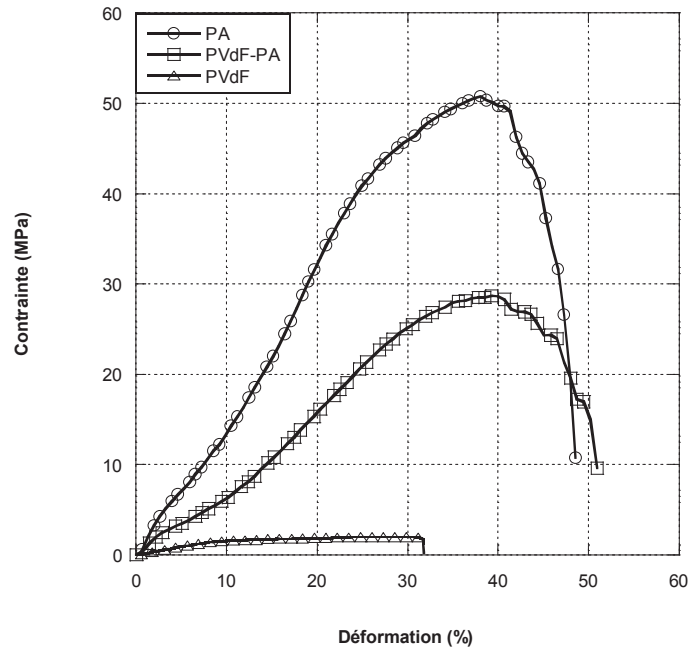


Figure IV.8 : Essais de traction de membranes composites à 25°C

On remarque tout d'abord que le PA renforce significativement la membrane de PVdF (augmentation de 500% du Module d'Young).

La présence de PVdF modifie peu l'allongement à la rupture. En revanche, la présence du PVdF diminue fortement la valeur de la force à la rupture. Le Tableau IV.2 récapitule les résultats d'essais de traction.

Tableau IV.2 : Module de Young (E), force, allongement et déformation à la rupture pour les membranes

Membrane	E (MPa)	Force à la rupture (N)	Allongement à la rupture (mm)	Déformation à la rupture (%)
PVdF	32 ± 3	$1,6 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,1$	$32,1 \pm 0,4$
PA	210 ± 8	$15,5 \pm 0,8$	$2,8 \pm 0,2$	$42,5 \pm 1$
PVdF-PA	162 ± 4	14 ± 1	$2,3 \pm 0,1$	$40 \pm 0,6$

Le comportement que nous avons observé en traction, aux grandes déformations, a été également mis en évidence par l'essai de DMA (Figure IV.9). Le module de conservation (E') de la membrane composite a été trouvé légèrement plus faible que celui du PA.

IV. Membranes macroporeuses composites

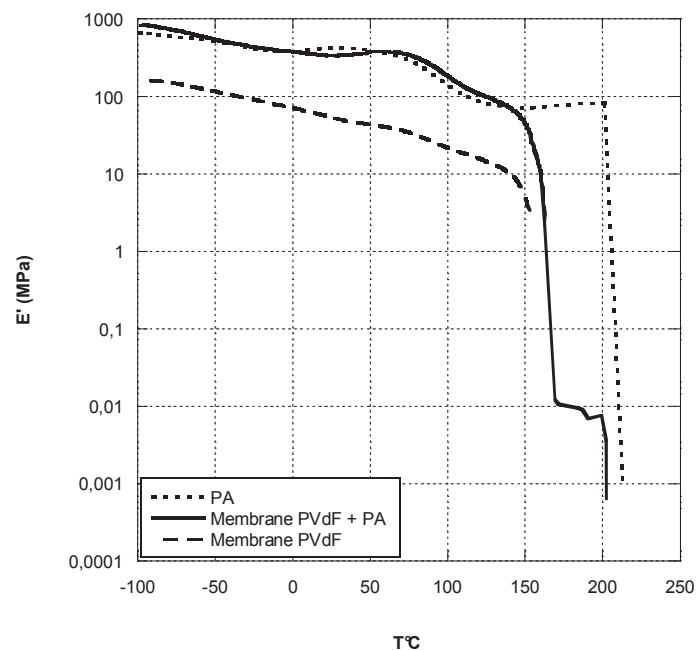


Figure IV.9 : Modules de conservation des membranes non-imprégnées en fonction de la température

Ces membranes composites incorporent facilement les deux électrolytes. L'imprégnation par les électrolytes 1 & 2 se traduit par une baisse très importante de E' par rapport au tissu de PA. (Tableau IV.3). Cette baisse est beaucoup plus forte que celle observée avec les membranes composites imprégnées à base de PET puisque les modules de conservation chutent à moins de 100MPa.

Tableau IV.3 : Propriétés physiques des membranes imprégnées et non-imprégnées à 25°C.

Membranes	Epaisseur (μm)	Taille des pores (μm)	Porosité %	T_f (°C)	E' (MPa)
PVdF sèche	30	1-5	80 \pm 2	169	56
PA sèche	50	64	70	250	430
PA gonflé dans E_{L1} (AN)	51 \pm 1	-	-	-	270
PA gonflé dans E_{L2} (PC)	52 \pm 1	-	-	-	210
PVdF + PA sèche	70	1-5	45 \pm 2	-	340
PVdF + PA gonflé dans E_{L1} (AN)	71 \pm 1	-	-	-	99
PVdF + PA gonflé dans E_{L2} (PC)	73 \pm 1	-	-	-	75

IV. Membranes macroporeuses composites

IV.3.3 Conductivités

Le tissu de PA a une porosité proche de celle du PET : 70 contre 65%. Après imprégnation par les électrolytes la différence de conductivité n'excède pas 8%. Ainsi, après son imprégnation par l'électrolyte 1, la conductivité de PA est de 11,6 mS/cm contre 12,4 mS/cm pour PET. Bien que la membrane composite imprégnée soit, comme dans le cas du PET, plus conductrice que le tissu de PA imprégné, l'écart de conductivité est beaucoup plus faible. Là encore, on peut suggérer que le PVdF améliore l'affinité l'électrolyte/membrane et le contact membrane/électrode. Le faible gain de conductivité (11,6 vs 11,8 mS/cm) entre PA et la membrane composite résulte probablement (i) d'une part de la forte polarité de PA et (ii) de fibres plus étroites améliorant l'interface électrode/électrolyte ces avantages étant contrebalancés par une porosité beaucoup plus faible (45 contre 70%) que le tissu. Le revêtement du tissu de PA par du PVdF, s'il ne conduit pas à des gains très importants de conductivité, permet de diminuer le caractère hydrophile du tissu. Il faudrait d'autre part optimiser l'élaboration de la membrane composite pour accroître sensiblement la conductivité en augmentant la porosité.

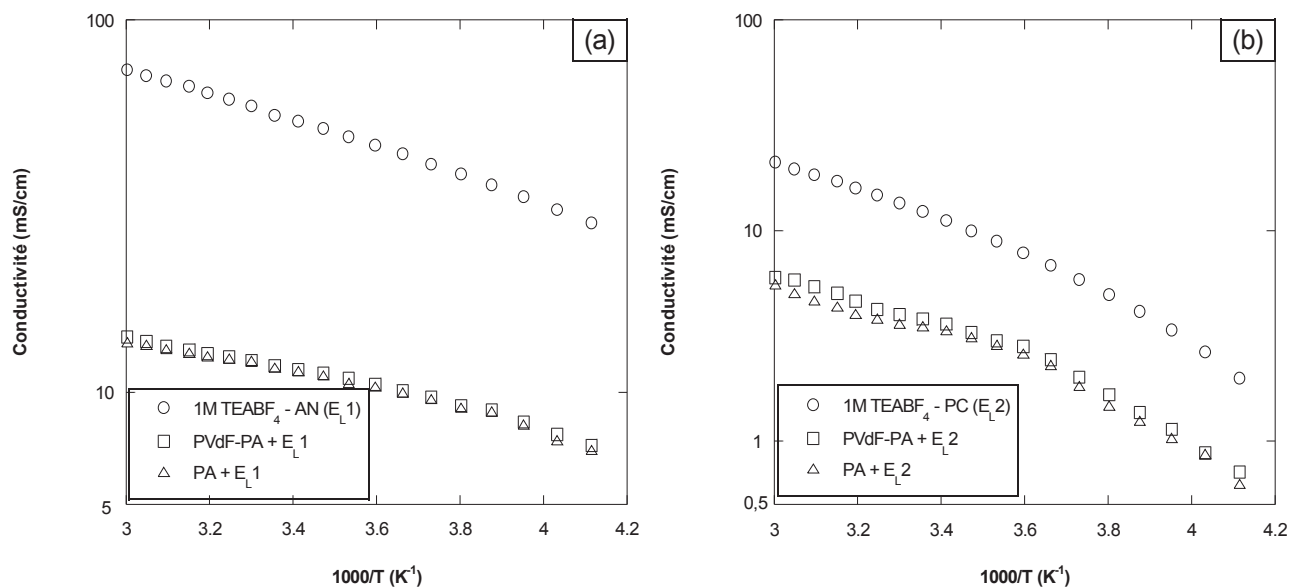


Figure IV.10 : Comparaison, en fonction de la température, des conductivités, à l'état imprégné, des membranes composites poreuses et du tissu en PA.

IV.4 Conclusions

Nous avons utilisé des tissus de PET et de PA comme matériaux de renfort. Avec ces deux matériaux, nous avons obtenu de bonnes propriétés mécaniques et de conduction. Les meilleures performances ont été obtenues pour la membrane à base de PET (un module de conservation jusqu'à 525 MPa) sans nuire à la conductivité (15,6 mS/cm, dans l'électrolyte préparé avec AN) tandis que les valeurs mécaniques et de conductivité sont respectivement de 75 MPa et de 11,8 mS/cm pour la membrane préparée sur PA.

L'avantage du tissu PA est sa disponibilité en faible épaisseur, par rapport à l'échantillon de PET. Toutefois l'épaisseur de tissu devrait être encore diminuée (au moins de moitié) pour une utilisation en supercondensateurs.

Références

- [1] H. S. Jeong, J. H. Kim, and S. Y. Lee, *J. Mater. Chem.*, **20**, 9180, 2010.
- [2] M. K. Song, Y. T. Kim, J. Y. Cho, B. W. Cho, B. N. Popov, and H. W. Rhee, *J. Power Sources*, **125**, 10, 2004.
- [3] A. I. Gopalan, P. Santhosh, K. M. Manesh, J. H. Nho, S. H. Kim, C.-G Hwang and K.-P. Lee, *J. Memb. Sci.*, **325**, 683, 2008.
- [4] S. Nakamizo, H. Watanabe, and S. Narukawa, *US Patent no°9*, **429**, 137, 2001
- [5] P. Kritzer, *J. Power Sources*, **161**, 1335, 2006.
- [6] Y. M. Lee, J. W. Kim, N. S. Choi, J. A. Lee, W. H. Seol, and J. K. Park, *J. Power Sources*, **139**, 235, 2005.
- [7] Y. Hu, B. Chen, and Y. Yuan, *J. Central South University of Technology*, **14**, 47, 2007.
- [8] X. Huang, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 649, 2011.

CHAPITRE V

Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

V.1 Bibliographie

Les séparateurs qui répondent au Cahier des Charges des applications Batteries Li-ion et supercondensateurs et qui engendrent une perte de conductivité modérée par rapport aux électrolytes purs, ont généralement une tenue mécanique insuffisante. Celle-ci peut être améliorée par addition de renfort ou par réticulation. Toutefois, tous les matériaux ne peuvent pas être réticulés. En général, après réticulation le gonflement du polymère diminue, les tenues mécaniques sont améliorées, particulièrement aux hautes températures mais le matériau peut perdre de sa flexibilité.

La réticulation d'un polymère peut être réalisée chimiquement ou par irradiation. Nous allons commencer par l'étude bibliographique afin de donner les informations sur les processus de réticulation du PVdF. Nous nous concentrerons plus particulièrement sur la réticulation par irradiation.

V.1.1 Réticulation du PVdF par voie chimique

Les polymères fluorés sont difficiles à réticuler chimiquement en raison de leur inertie chimique [1-4].

Le processus de réticulation peut s'effectuer par des agents de réticulation tels que les polyamines, les polyphénols, les systèmes peroxydes/triallyl isocyanurate [5].

Le procédé avec la diamine est généralement relativement peu utilisé en raison des problèmes de sécurité, de la faible résistance thermique et de la tenue au vieillissement du polymère réticulé [6]. A la base la diamine provoque une déhydrofluoration.

Les bisphénols sont actuellement les agents de réticulation prédominants pour réticuler le PVdF. Le composé le plus généralement utilisé est le bisphénol AF (2,2 - bis (4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane) (Hexafluoro bisphénol) (Figure V. 1) [5].

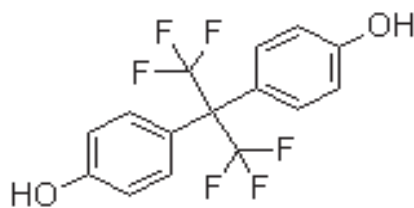


Figure V.1 : Hexafluoro bisphénol

Une autre technique pour réticuler des polymères à base de VDF met en jeu également des peroxydes. Depuis les années 1950, les systèmes à base de peroxydes/triallylisocyanurate (TAIC), qui permettent la réticulation des polymères fluorés par un mécanisme radicalaire, sont parmi les plus utilisés [7].

Dans ce travail, nous avons utilisé le TAIC (Figure V.2) comme agent de réticulation sous irradiation. Dans ce contexte nous rappellerons le mécanisme de réticulation mis en jeu voie chimique.

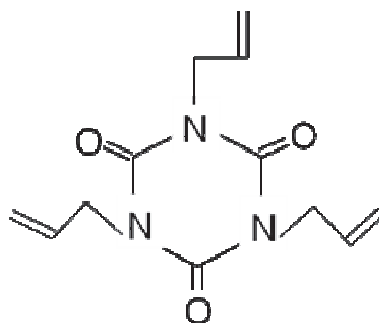


Figure V.2 : Triallylisocyanurate (TAIC) ou triallyl-1,2,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione

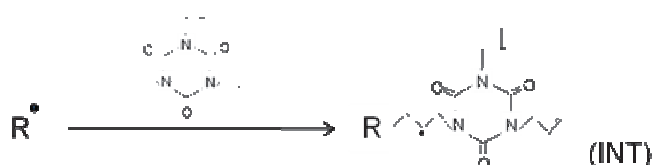
Pour la réticulation chimique, les dibenzoyl peroxyde, dicumyl peroxyde et di-t-butyl peroxyde sont utilisables. La température de génération des radicaux R° dépend de la nature du peroxyde utilisé. Le schéma V.1 montre la réticulation du PVdF avec un peroxyde (I_2) et du TAIC. Ce processus de polymérisation est plus efficace si $X = Br$.

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

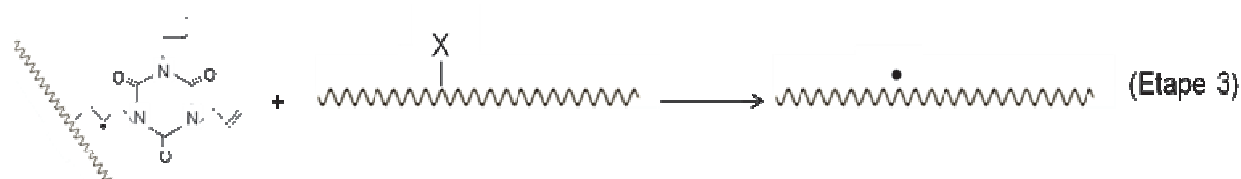
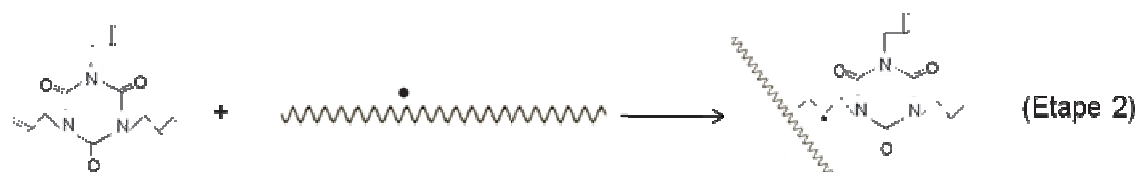
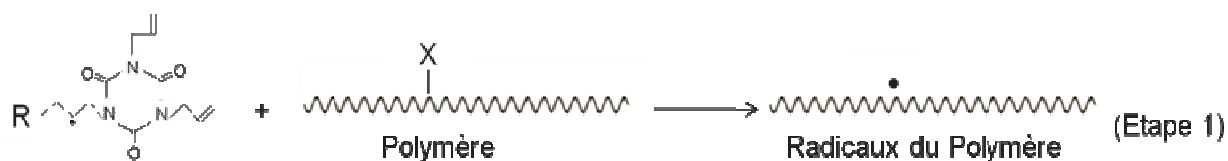
En présence d'un initiateur (I_2) le mécanisme de réticulation met en jeu la formation d'intermédiaire (Int). Par réaction de transfert on parvient à gérer un radical sur le polymère (Etape 1). Ce radical réagit sur le TAIC (Etape 2) puis des réactions entre TAIC et le polymère se produisent (Etape 3 et 4) et on obtient un réseau réticulé.

Dans le cas du TAIC, la densité de réticulation dépend peu du peroxyde utilisé [8].

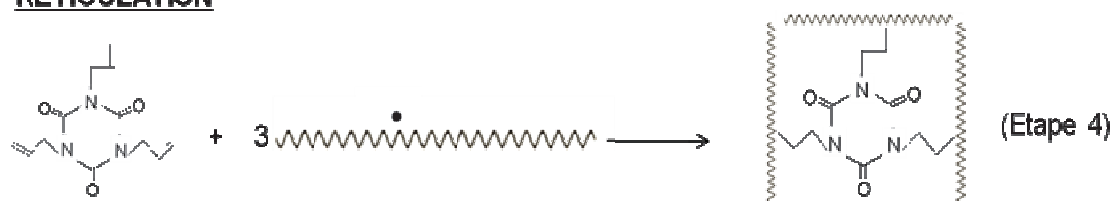
INITIATION



PROPAGATION



RETICULATION



Schema V.1 : Mécanisme de réticulation du PVdF avec un peroxyde et TAIC

V.1.2 Réticulation du PVdF par voie d'irradiation

Pour les faibles épaisseurs la réticulation par rayonnement de haute d'énergie de l'irradiation est très utile. Cette méthode nécessite l'utilisation de radiations spécifiques (sans ou avec agent), mais peut mener à des réactions secondaires. Il existe différents types d'irradiation de haute énergie. Cette radiation peut être électromagnétique comme des rayons X ou gamma (γ) (^{60}Co , ^{137}Cs) ou mettre en jeu des particules chargées, comme des particules β et des électrons. Les irradiations les plus étudiées sont celles par faisceau électronique et rayons γ [9]. Le but de l'utilisation de rayons γ ou le faisceau électronique est de produire des radicaux in situ.

V.1.2.1 Irradiation par Faisceau Electronique

L'irradiation par faisceau électronique est une forme d'ionisation qui est généralement caractérisée par sa faible pénétration et les hauts taux de dose requis. Le rayon fortement chargé d'électrons, est produit par l'accélération et conversion d'électricité.

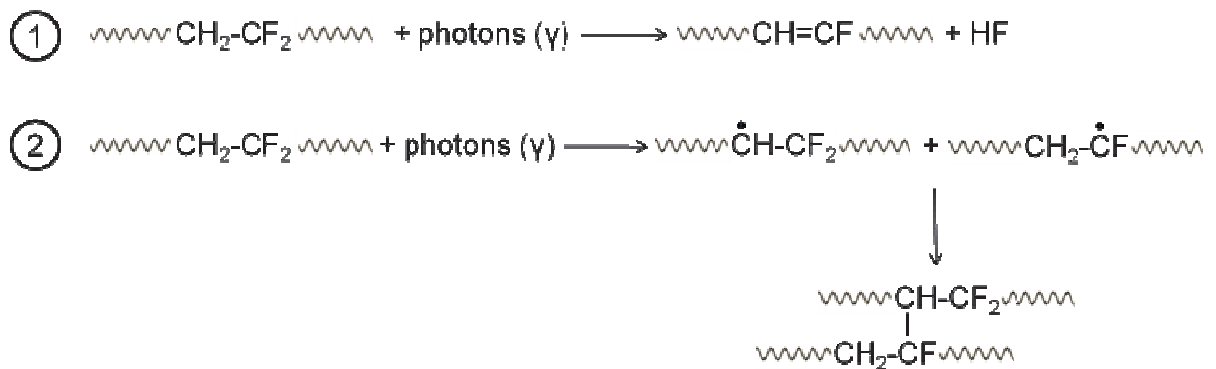
La réticulation par faisceau électronique est plus fréquemment utilisée pour le polyéthylène et les dérivées du chlorure de polyvinyle, mais s'utilise également pour les polymères fluorés incluant poly(éthylène-*alt* tetrafluoroéthylène) (ETFE) [10], [11]. Cette méthode est plus fréquemment utilisée pour le greffage du PVdF pour l'élaboration de la membrane de batteries Li-ion.

V.1.2.2 Irradiation par rayonnement gamma (γ)

Les rayons gamma sont des radiations électromagnétiques de longueurs d'onde très courtes ($< 0,001$ nm). La source la plus commune de rayons gamma pour le traitement d'irradiation vient de l'isotope radioactif le Cobalt 60 (^{60}Co), fabriqué spécifiquement pour le procédé.

On connaît l'irradiation de gamma comme un « procédé froid » parce que la température de l'échantillon traité n'augmente pas significativement. Par contre la dose d'irradiation a une influence très importante sur l'évolution des échantillons.

La réticulation par irradiation γ peut être réalisée avec ou sans agent de réticulation. Selon les travaux de la littérature, deux réactions chimiques peuvent avoir lieu quand l'irradiation est effectuée sur le PVdF sans agent de réticulation (sous vide). Les réactions possibles sont données dans le schéma V.2.



Schema V.2 : Réactions possibles du PVdF sous irradiation γ

Daudin *et al.* ont montré que le nombre de doubles liaisons C=C augmente avec l'augmentation de la dose d'irradiation [12].

Aarya *et al.* ont mis en évidence cette théorie et ils ont aussi montré que la nature des phases cristallines du PVdF change avec la dose d'irradiation [13]. Ils ont irradié le PVdF qui a une phase α avec 4 doses différentes (48, 110, 174 et 300 kGy) puis ont caractérisé les films par spectroscopie UV (Figure V.3).

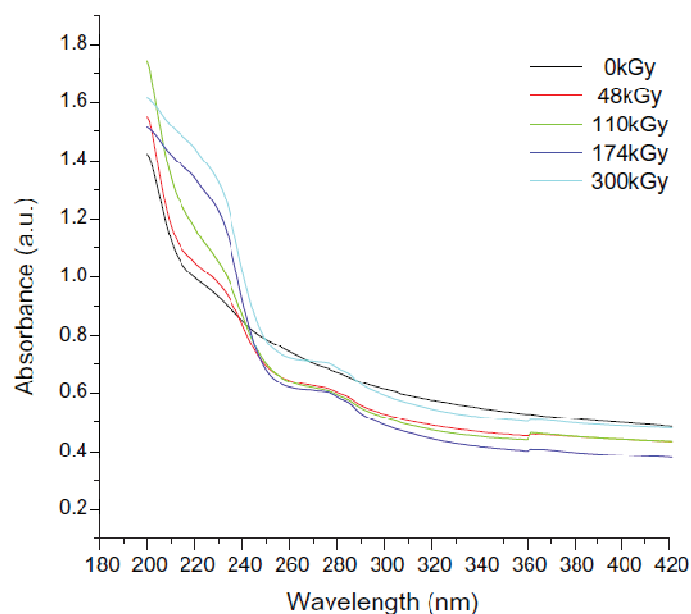


Figure V.3 : Spectre d'absorption des films du PVdF irradié et non-irradié [13]

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

Ces auteurs ont montré qu'en prolongeant l'irradiation du PVdF, d'autres phases cristallines apparaissent progressivement. Les phases β sont créées pour de faibles taux d'irradiation tandis que pour des taux relativement forts, la contribution de la phase γ devient importante (Figure V.3).

Zhudi *et al.* ont aussi étudié la variation de la cristallinité du PVdF [14]. Leur étude de DSC a montré que la cristallinité du PVdF augmente avec la dose d'irradiation appliquée (Figure V.4). En revanche, il observe que la température de fusion du polymère irradié diminue. Ces résultats antagonistes montrent que la cristallinité n'est pas parfaite et est très localisée.

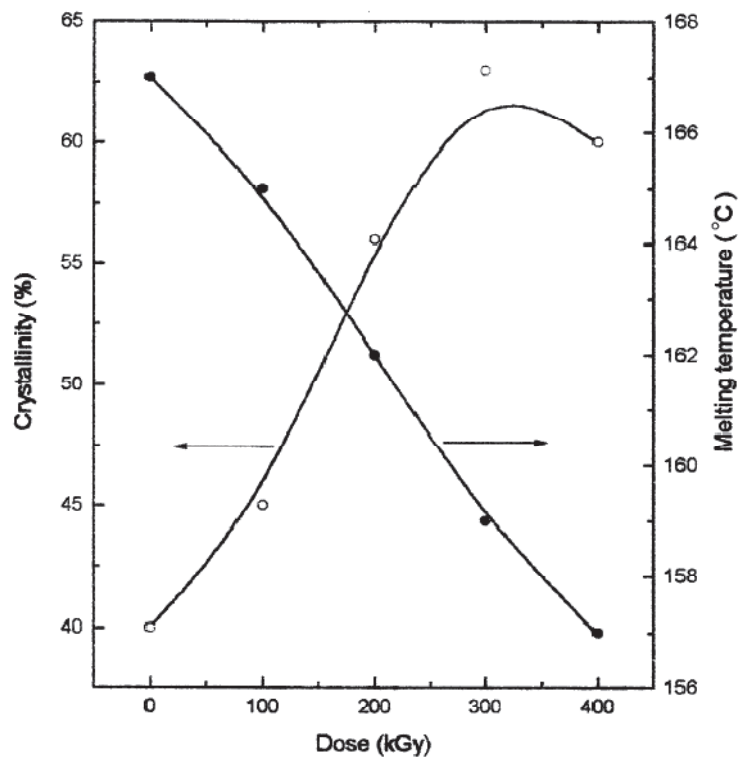


Figure V.4 : Cristallinité et température de fusion du PVdF en fonction de la dose d'irradiation [14]

Grâce à leur étude de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXD), nous voyons aussi que les cristallites formés dans la région amorphe du PVdF sont de petite taille (Figure V.5).

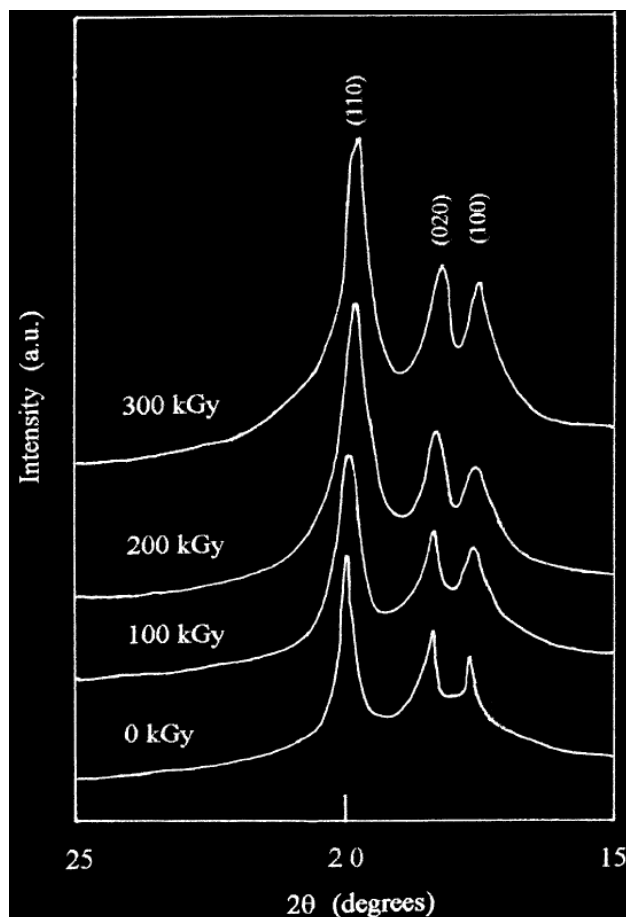


Figure V.5 : Courbes de WAXD de PVdF vierge et irradié avec les différentes doses [14]

L'atmosphère d'irradiation est un paramètre très important. Si l'irradiation est effectuée sous oxygène (O₂), les radicaux réagissent avec l'oxygène et produisent des peroxydes et hydroperoxydes :

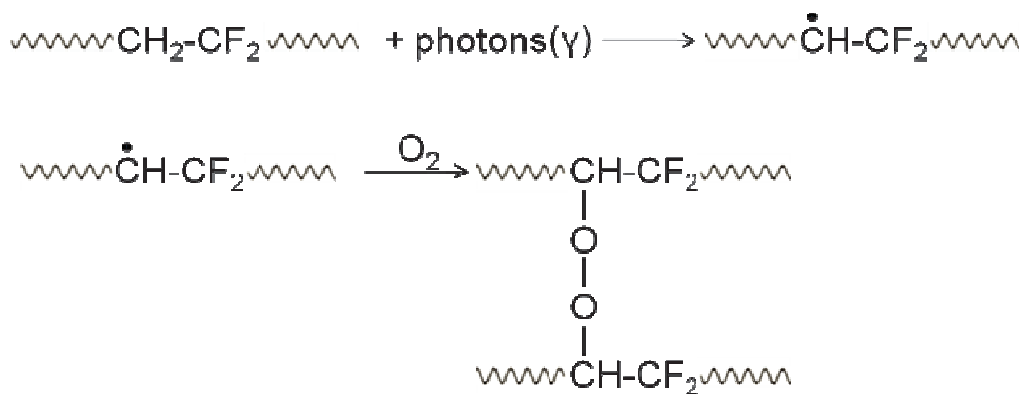


Schéma V.3 : Mécanismes de création de peroxydes par l'irradiation [15]

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

L'irradiation du PVdF sous air est une méthode largement utilisée pour effectuer le greffage de membranes [15-18]. Nous pouvons effectuer le greffage avec trois méthodes différentes :

- (i) L'irradiation simultanée
- (ii) Pré-irradiation sous air
- (iii) Pré-irradiation sous vide

Pendant l'irradiation simultanée le mélange polymère/agent de réticulation (un monomère) sont exposés à l'irradiation. Une réaction chimique du monomère (M) avec le squelette polymère radicalaire initie la réaction de greffage (Schéma V.4).

L'amorçage conduit aux deux espèces sous la forme radicalaire, qui se recombinent pour aboutir au greffage.

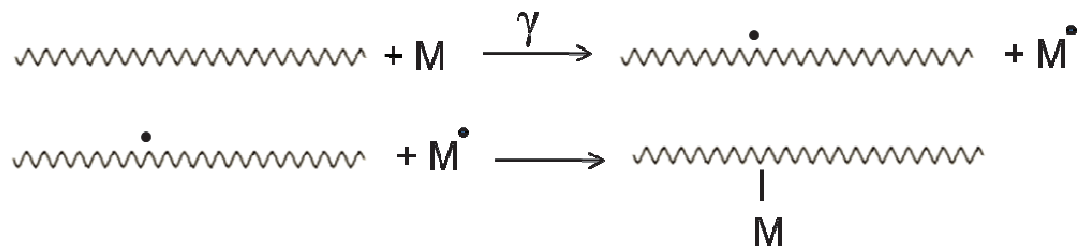


Schéma V.4 : Mécanismes d'irradiation simultanée

L'autre alternative à l'irradiation simultanée est la pré-irradiation. Dans ce cas, dans la première étape le polymère est irradié et les radicaux sont créés sur le polymère. Ensuite le polymère irradié est immergé dans une solution de monomère chauffée ; le greffage étant obtenu par la polymérisation radicalaire. Si cette méthode est réalisée sous air, le mécanisme d'irradiation du polymère est le même que celui nous avons montré dans le schéma V.3. La suite de la réaction est :

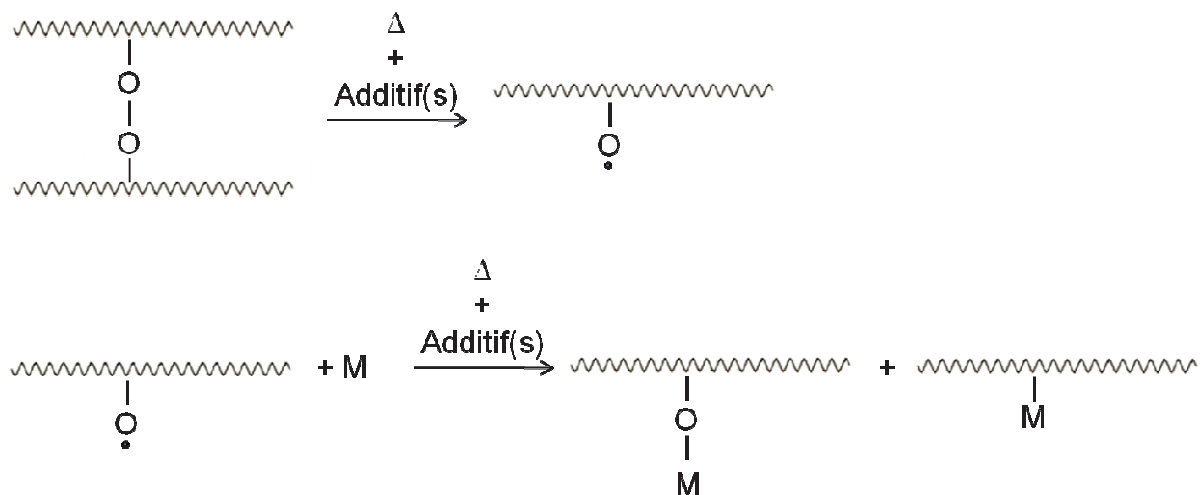


Schéma V.5 : Mécanismes de greffage par pré-irradiation

En absence d'air (pré-irradiation sous vide), ces radicaux macromoléculaires restent pris au piège dans la matrice polymère et initient le greffage en présence d'un monomère. Il faut noter que des radicaux persistent dans un PVdF irradié environ un an à température ambiante [7].

V.1.3 L'importance de l'agent de Réticulation

Les agents de réticulation sont des monomères multifonctionnels et ils peuvent participer à des réactions radicalaires en particuliers de greffage. En augmentant la densité de réticulation du composé, les propriétés physiques du réseau peuvent être améliorées. On distingue différents types d'agents de réticulation. Un agent de réticulation de type I est fortement réactif et il augmente la vitesse et la qualité de réticulation. Ce type d'agent est généralement un monomère tel que les acrylates, méthacrylates, ou maléimide.

Un agent de réticulation de type II, qui a peu d'influence sur la vitesse de réticulation mais permet d'obtenir des réseaux de réticulation plus forts, sont des dérivés ayant des groupes allyliques. Ces composés incluent des cyanurates, isocyanurates et phthalates.

Dans notre travail nous avons utilisé les deux types d'agent de réticulation (type I et II) triallyl isocyanurate (TAIC) et un macromonomère à base de copolymère POE-POP fonctionnalisé par des fonctions acrylates (type I).

V.1.3.1 Triallyl isocyanurate (TAIC)

Dans la littérature nous pouvons trouver beaucoup d'études portant sur le monomère TAIC et mettant en jeu une réticulation par voie chimique. En revanche peu d'études sont consacrées à l'utilisation de TAIC combinée à l'irradiation gamma pour obtenir des réseaux polymères.

Il faut préciser que le TAIC a une température de fusion basse (26°C). Dans ces conditions, il pourra être aisément incorporé, à l'état liquide, dans les polymères.

V.1.3.2 Macromonomère à base d'acrylate de POE-POP

Un des avantages de l'utilisation de macromonomères est leur aptitude à générer des espèces radicalaires et à copolymériser. Dans ce cas le macromonomère a une fonctionnalité de 4 comparée à celle du TAIC : 6. Le taux d'insaturations, par gramme est considérablement plus faible dans le macromonomère que dans le TAIC. Toutefois, les doubles liaisons acryliques sont considérablement plus réactives que leurs homologues allyliques. Un second avantage du macromonomère, qui résulte du faible taux d'insaturations, est la diminution de la densité de réticulation. Enfin les réseaux issus de ce macromonomère sont amorphes et ont une Tg très faible (~ -70°C) qui devrait permettre de conserver un caractère flexible aux membranes irradiées.

Le macromonomère que nous avons utilisé dans notre étude n'est pas commercial et il a été synthétisé selon Kono *et al* [19]. Les détails de la synthèse sont donnés dans la partie expérimentale.

V.2 Irradiation du PVdF sans agent de réticulation et effet de la dose d'irradiation

Afin de comparer l'effet de l'irradiation sur le PVdF nous avons, dans un premier temps, caractérisé les membranes de PVdF irradiées sans agent de réticulation.

V.2.1 Etude par Infrarouge

En raison des différentes phases cristallines, le spectre IR du PVdF n'est pas toujours facile à caractériser. Nous avons montré les évolutions des bandes IR sur la figure V.6.

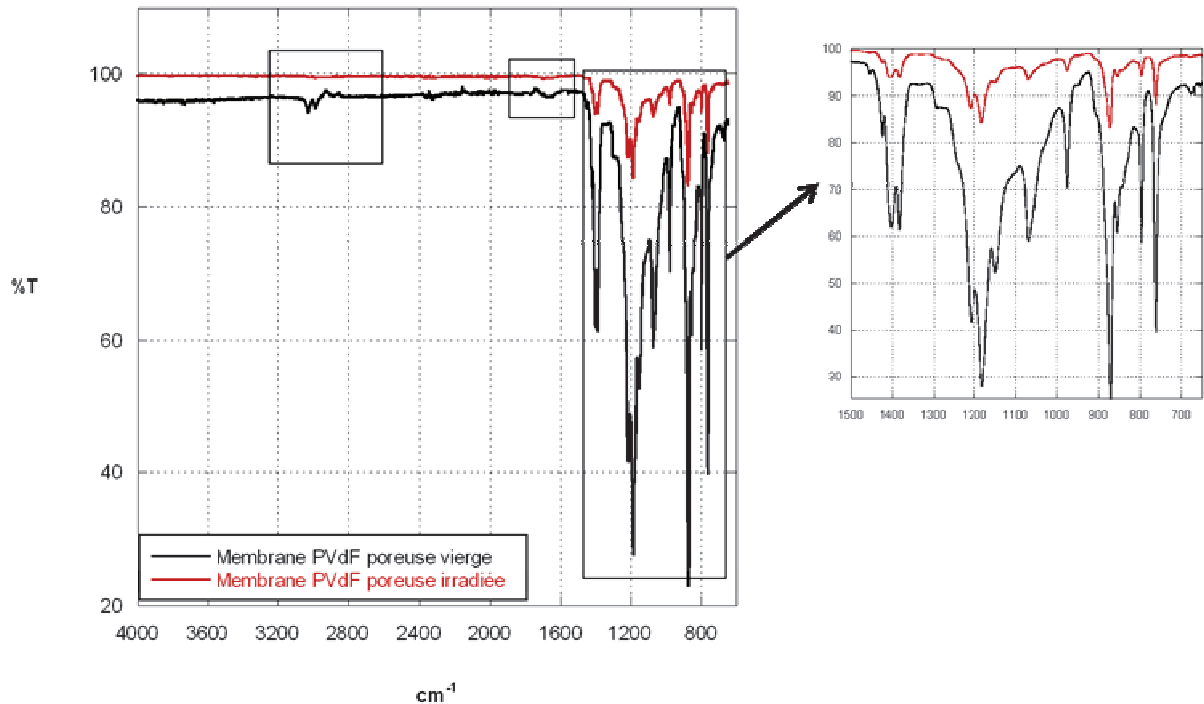


Figure V.6 : Modification du spectre IR de la membrane PVdF poreuse après irradiation

Nous observons, pour le film de PVdF vierge, des bandes caractéristiques de la phase α entre 1400 et 650 cm^{-1} [13]. La bande que nous observons à 1648 cm^{-1} correspond à un défaut d'enchaînement. Les bandes caractéristiques de la phase β sont détectées à 1280 et entre 3020 et 2980 cm^{-1} [13]. La membrane poreuse de PVdF contient alors, majoritairement, deux phases cristallines. Après irradiation nous observons une diminution de la contribution de la phase β . Ce résultat est différent de celui observé par Aarya *et al.* qui ont démontré que l'irradiation conduit à une transformation de phase α en phase β [13]. Cette différence de comportement peut être due aux conditions opératoires d'irradiation.

V.2.2 Evolution des propriétés thermiques et mécaniques entre les membranes vierge et irradiée.

En raison d'une clause de confidentialité qui lie les partenaires du programme DURAMAT, les deux doses d'irradiations X et 2X ne peuvent être divulguées. Le but de l'étude étant l'incorporation d'agents de réticulation dans la phase polymère de la membrane poreuse, nous avons opté pour l'élaboration des membranes macroporeuses à partir d'une solution de PVdF dans un mélange solvant volatil/non-solvant. En effet, dans l'autre procédé

d'inversion de phase, l'agent de réticulation peut aisément passer en solution lorsque la solution de polymère/agent de réticulation est immergée dans le non-solvant. Nous avons irradié les membranes (sous deux doses différentes) et les avons caractérisées par DSC, DMA et traction.

V.2.2.1 DSC

Les résultats DSC (Figure V.7) sont cohérents avec la littérature : l'irradiation conduit à une augmentation du taux de cristallinité (de 43% à 55%) (Tableau V.1). Cette baisse de cristallinité est vraisemblablement due aux coupures de chaîne qui diminuent les taux d'enchevêtrement ; les chaînes plus courtes s'organisant plus facilement. En parallèle, la température de fusion (T_f) diminue. Ce résultat semble montrer, comme évoqué précédemment, que la cristallinité est très localisée [14].

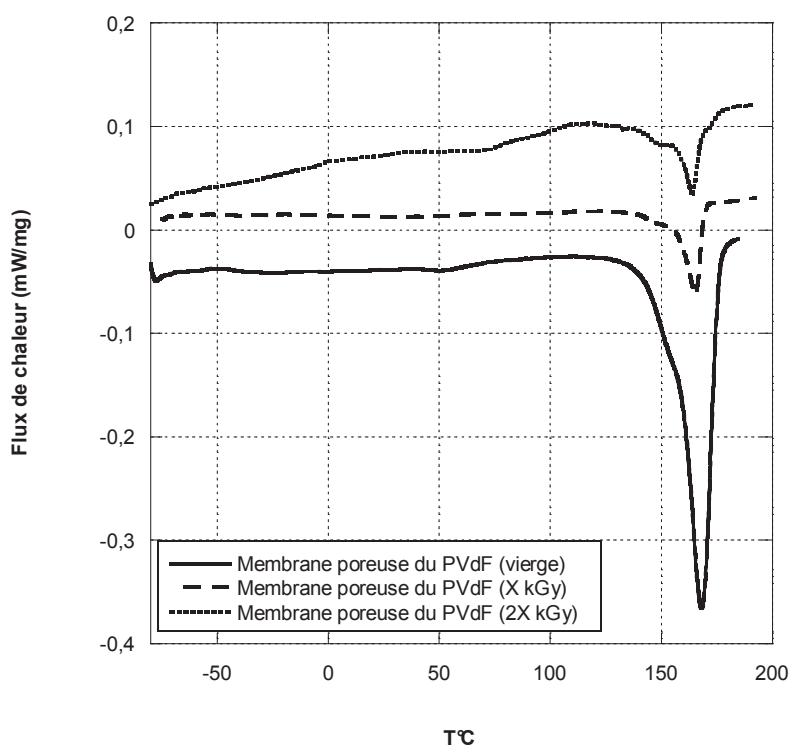


Figure V.7 : Thermogramme de DSC des membranes irradiées et non-irradiées

Nous avons déterminé la densité du polymère irradié. On remarque que l'irradiation conduit à une augmentation importante (de l'ordre de 10%) de la densité de la membrane en accord avec l'augmentation de la cristallinité.

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

Tableau V.1 : Caractéristiques thermiques et cristallinités des membranes irradiées sous deux doses différentes et non-irradiées

Membrane PVdF	T_f (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%)	$d_{\text{polymère}}$ (g/cm ³)
Non-irradiée	169	45	43	0,32
Irradié (X Gy)	166,5	54,5	52,5	0,34
Irradié (2X Gy)	163	60,9	58,3	0,35

V.2.2.2 Tenue mécanique

Une membrane PVdF, préparée à partir d'une solution à 15% en masse, ayant 80% de porosité a été irradiée. Nous avons examiné l'impact de l'irradiation sur les propriétés mécaniques de cette membrane par DMA et par traction aux grandes déformations (Figure V.8 et V.9).

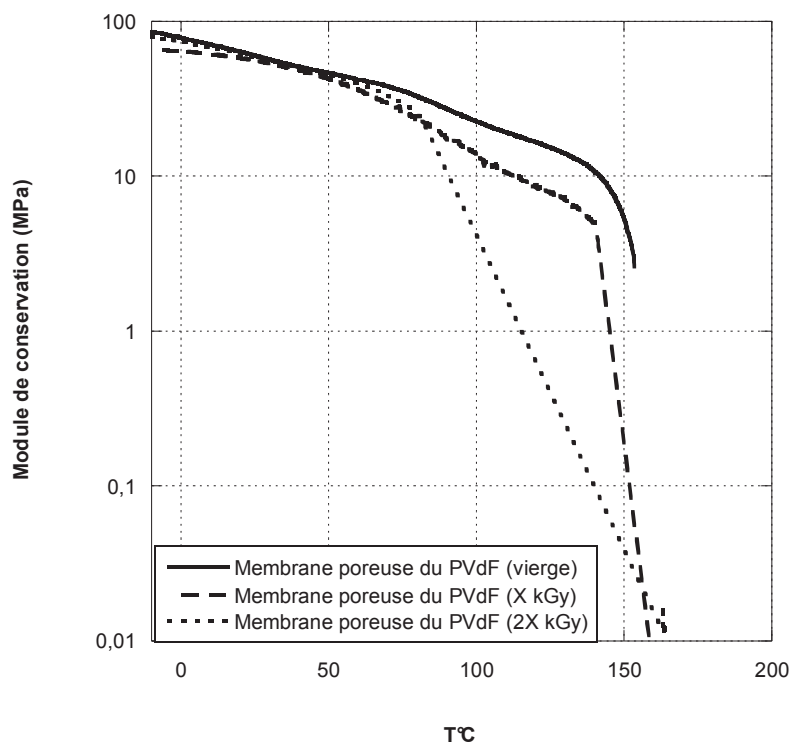


Figure V.8 : Module de conservation (E') de la membrane PVdF irradié et non-irradié en fonction de la température

Sur la courbe de DMA, nous voyons que le module de conservation de la membrane n'est pas modifié, jusqu'à 75°C, par l'irradiation. Par contre, au-delà de cette température, l'irradiation

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

induit une fragilité de la membrane. Sous une dose X, la rupture est observée à une température légèrement inférieure à la T_f de la membrane (145°C) tandis que sous $2X$ cette rupture s'opère dès 80°C .

Ce résultat peut être dû à la formation de défauts (double liaison) plus rigides qui contribuent à la fragilité du matériau

La courbe de traction (Figure V.9) prouve le changement d'orientation des chaînes et lamelles cristallines après irradiation. Nous observons que la membrane non-irradiée présente une déformation élastique suivi d'une déformation plastique et puis d'une rupture alors que la membrane irradiée présente seulement un comportement élastique avant rupture.

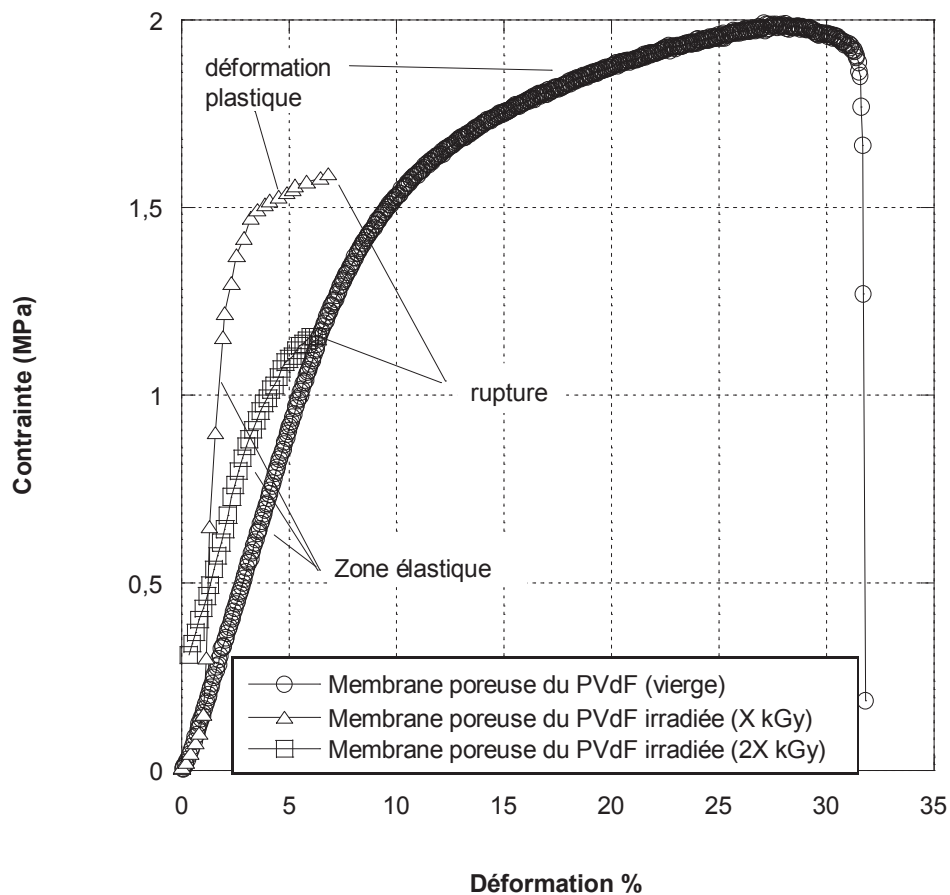


Figure V.9 : Essais de traction à 25°C sur la membrane PVdF irradié et non-irradié

La figure V.9 montre que les membranes après irradiation deviennent très cassantes. La rupture de la membrane est observée sous faible déformation (Tableau V.2). Ceci résulte

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

probablement de plusieurs causes : l'augmentation de la cristallinité, des chaînes plus courtes et taux d'enchevêtrement plus faibles, parties réticulées.

Tableau V.2 : Module de conservation (E'), module de Young (E), force et déformation à la rupture pour les membranes irradiées et non-irradiées à 25°C

Membrane PVdF	E' (MPa)	E (MPa)	Force à la rupture (N)	Déformation à la rupture %
Non-irradiée	55 ± 2	32 ± 3	$1,6 \pm 0,3$	$32,1 \pm 0,4$
Irradiée, X Gy	53 ± 1	65 ± 2	$1 \pm 0,1$	$8 \pm 0,3$
Irradiée, 2X Gy	52 ± 1	46 ± 1	$0,5 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,7$

V.2.3 Conductivité ionique

Les mesures de conductivité ionique ont été réalisées sur la membrane PVdF poreuse (80%) avant et après irradiation (Figure V.10).

Nous avons déterminé également la porosité de la membrane. On remarque que la porosité semble avoir légèrement diminué (de 80% à 78%). On peut supposer que l'irradiation a peut être bouché quelques pores. Toutefois, cet écart est dans la fourchette d'incertitude des mesures et l'analyse MEB ne met pas clairement en évidence ce phénomène sur la totalité de la surface de la membrane même si par endroit on observe que certains sont bouchés (Figure V.11).

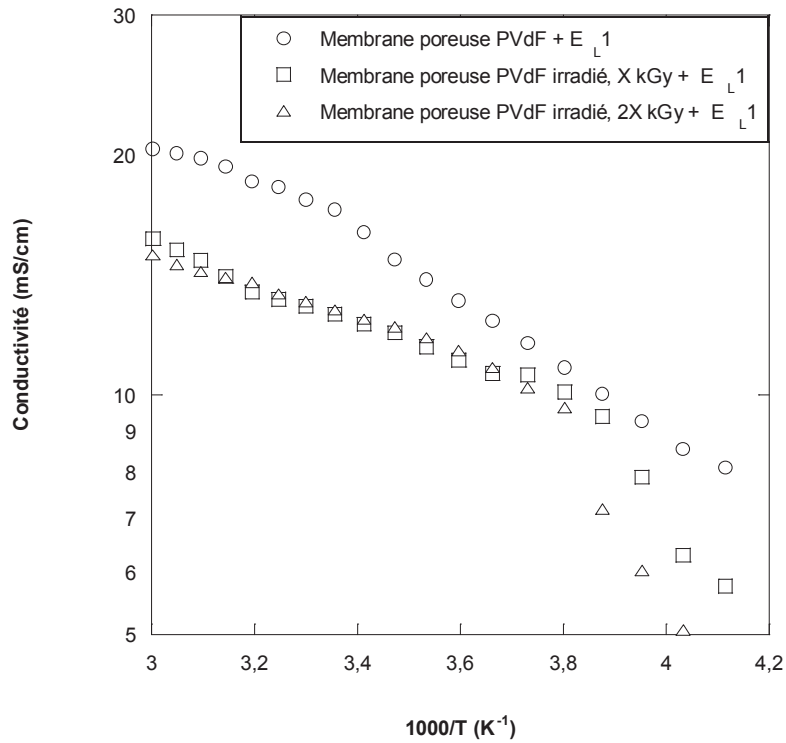


Figure V.10 : Les valeurs de conductivité de la membrane vierge et irradié avec 1M TEABF₄-AN (E_L1) en fonction de la température

Nous avons rassemblé les valeurs de conductivité à 25°C dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Conductivité, N_M et tortuosité de la membrane PVdF irradiée et non-irradiée à 25°C

Electrolyte	ε (%)	σ (mS/cm)
1M TEABF ₄ - AN (E _L 1)	-	56
Membrane PVdF poreuse + E _L 1	80 ± 2	18 ± 0,5
Membrane PVdF poreuse irradiée, X Gy + E _L 1	78 ± 1	15 ± 1
Membrane PVdF poreuse irradiée, 2X Gy + E _L 1	78 ± 1	14 ± 0,5

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

Comme nous l'avons déjà rapporté dans la chapitre III, la membrane poreuse de PVdF montre une excellente conductivité après imprégnation par l'électrolyte 1M TEABF₄-AN. Après irradiation la membrane imprégnée devient plus résistive.

Sans écarter l'éventuelle diminution de porosité, l'augmentation de la rigidité des membranes (après irradiation), peut altérer le contact électrode/membrane et diminuer la conductivité réelle.

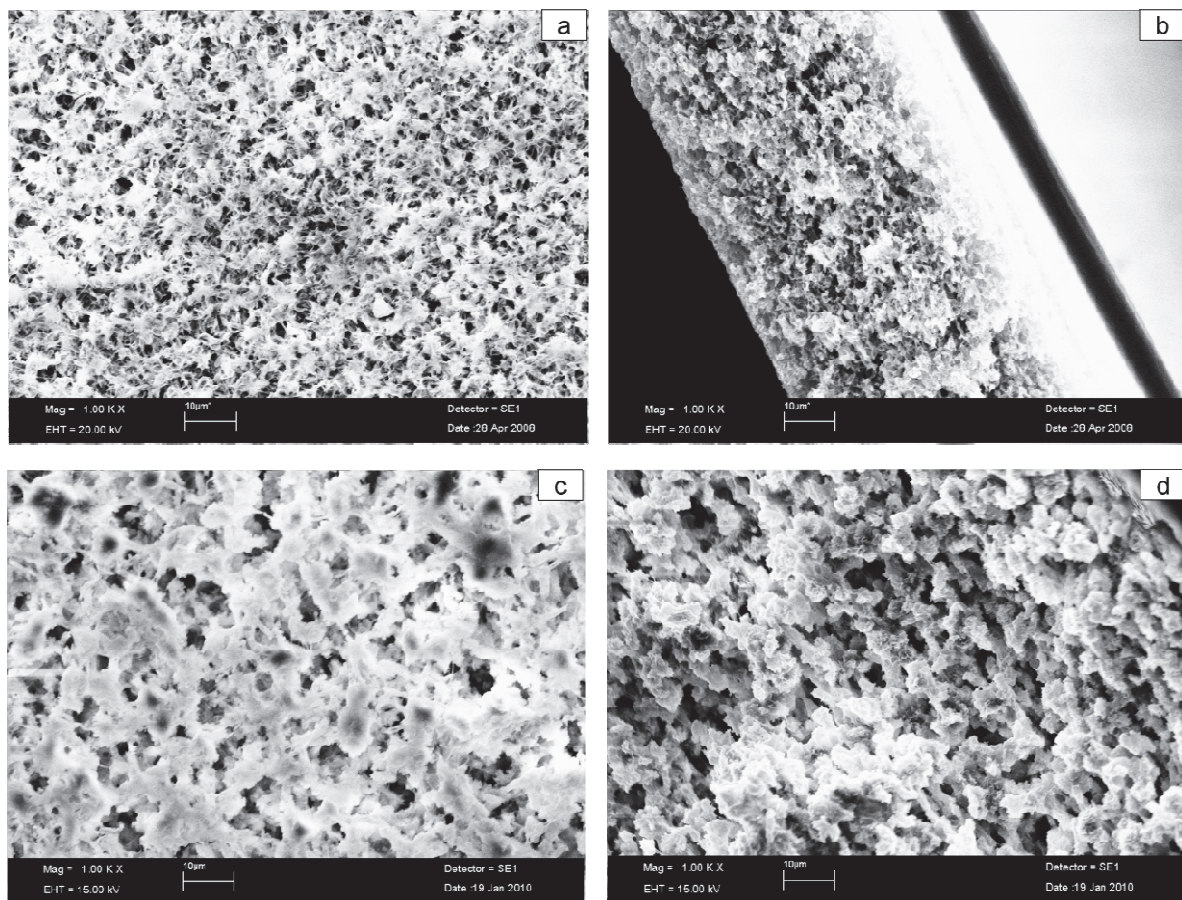


Figure V.11 : Les images MEB (zone sélectionné où les pores sont bouchés) de la surface (a) et coup transversale (b) pour la membrane vierge et la surface (c) et coup transversale (d) pour la membrane irradié sous X Gy.

Grossissement x 1000

V.3 Irradiation du PVdF en présence d'un agent de réticulation

Les préparations des membranes ont été décrites dans la partie expérimentale. Nous allons présenter nos résultats en 2 parties : (i) l'irradiation en présence de TAIC et (ii) l'irradiation en présence du macromonomère d'OE-OP (MOP). Les deux agents de réticulation ont des propriétés plastifiantes vis-à-vis du PVdF ce qui a facilité la préparation des membranes. De plus, la méthode d'inversion de phase que nous avons choisie (voir chapitre VI) a permis d'incorporer les agents de réticulation, non seulement dans les pores, mais aussi dans la phase polymère de la membrane macroporeuse et sans nuire à la porosité.

V.3.1 L'irradiation du PVdF en présence de TAIC

Nous avons utilisé la spectroscopie RMN plutôt que l'infrarouge, car l'observation des signaux du TAIC est difficile par IR (accessoire ATR); la majorité du TAIC étant dans le cœur de la membrane et très peu en surface.

Nous avons quantifié, par RMN ^1H , la proportion de TAIC dans la membrane avant irradiation. Nous avons pu vérifier que le pourcentage de TAIC dans la membrane est égal à celui du TAIC dans la solution utilisée pour l'élaboration de la membrane

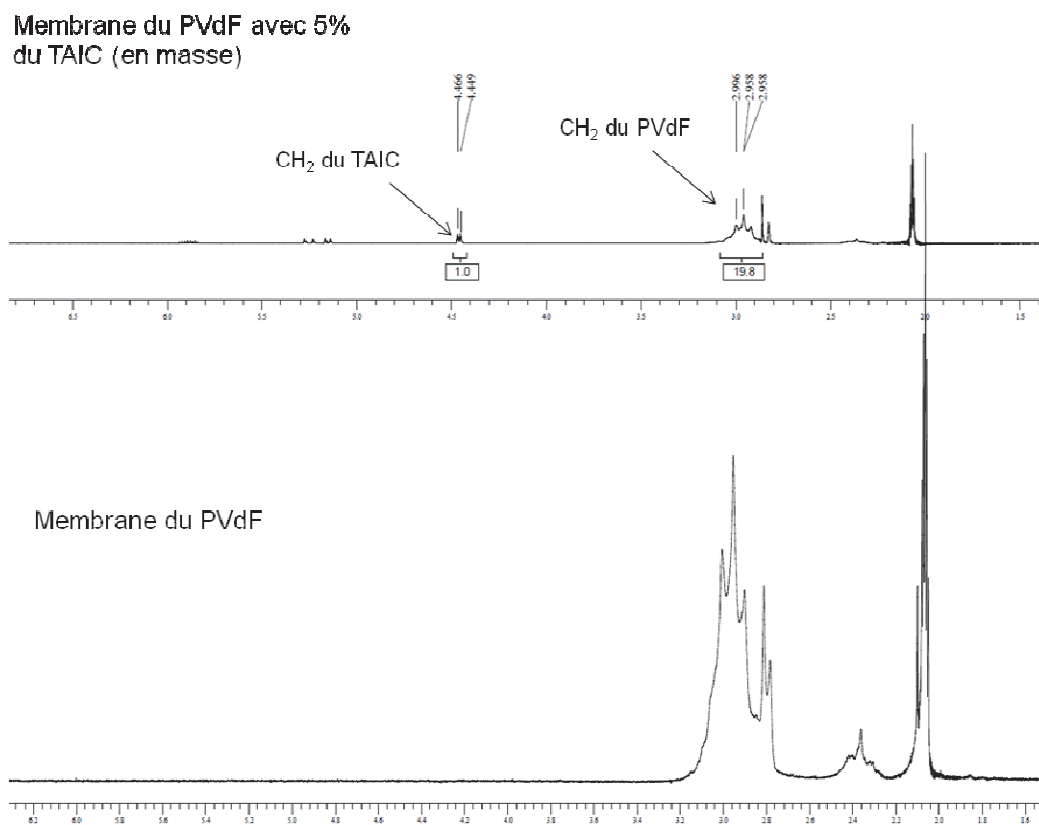


Figure V.12 : Spectre H¹ RMN de la membrane PVdF pure et contenant 5% de TAIC en masse

Nous avons voulu vérifier que la totalité du TAIC est consommée durant l'irradiation. Cependant les membranes obtenues sont insolubles dans de nombreux solvants ce qui ne nous a pas permis de poursuivre cette étude par RMN.

V.3.1.1 Etude par DSC

Dans un premier temps, nous avons examiné l'influence du TAIC sur la cristallinité des membranes poreuses du PVdF non-irradiées.

A porosité constante (80%), on remarque que l'augmentation de la proportion de TAIC conduit à une diminution importante de la cristallinité (45% pour la membrane vierge contre 25% en présence de 10% TAIC) associée, comme attendue, à une décroissance de la température de fusion. Ceci confirme l'effet plastifiant du TAIC.

L'insolubilité des membranes confirme que le processus de réticulation par irradiation a été bien efficace.

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

Tableau V.4 : L'effet d'irradiation sur la T_f et cristallinité de la membrane PVdF

Membrane poreuse	Avant irradiation		Après irradiation (X Gy)	
	T_f (°C)	X_{c1} (%)	T_f (°C)	X_{c2} (%)
PVdF pure	169	43	167	52,5
PVdF + 1% TAIC	166	42	167	49
PVdF + 2% TAIC	166	38	167	43
PVdF + 5% TAIC	165	36	168	45
PVdF + 10% TAIC	163	25	169	59

De plus, on remarque que l'augmentation de la cristallinité induite par l'irradiation est fortement dépendante de la proportion initiale du TAIC (Figure V.13). Plus la concentration en agent de réticulation est élevée, plus l'augmentation du taux de cristallinité est importante.

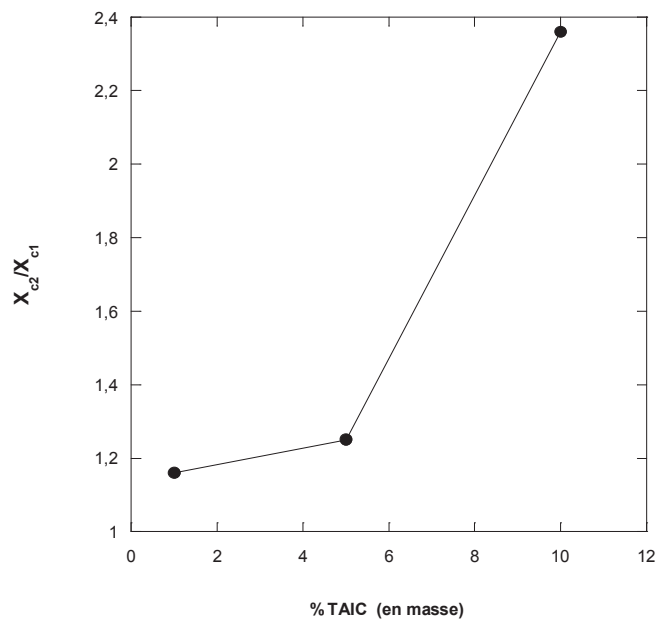


Figure V.13 : Relation entre le taux de TAIC dans la membrane et le rapport des taux de cristallinité

V.3.1.2 Etude par DMA

Nous avons déjà vu que l'irradiation du PVdF sans agent de réticulation a peu d'effet sur la valeur du module de conservation (E') mais a un effet important sur le domaine élastique de la membrane.

Pour les membranes irradiées avec du TAIC, on observe une augmentation de la tenue mécanique comparativement au PVdF et PVdF irradié sans TAIC (Figure V.14).

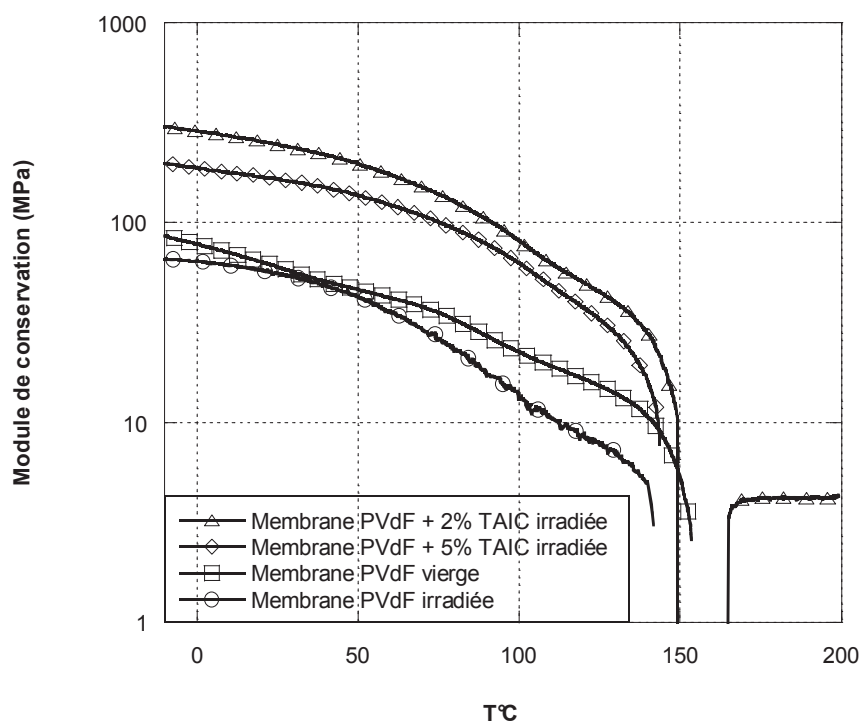


Figure V.14 : Modules de conservation (E') des membranes PVdF pure et contenant du TAIC en fonction de la température (Dose d'irradiation : X Gy)

L'augmentation de la tenue mécanique en présence du TAIC après irradiation est la signature d'un processus de réticulation efficace.

Un taux de 2% en TAIC permet d'obtenir les tenues mécaniques les plus élevées. Il faut ajouter qu'en présence de 10% de TAIC, la membrane devient excessivement cassante ce qui ne nous a pas permis d'effectuer l'analyse de DMA de cette membrane. La fonctionnalité égale à 6 du TAIC et la rigidité du monomère doivent résulter en des densités de réticulation trop fortes.

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

V.3.1.3 Conductivité

Premièrement, on remarque que l'irradiation induit une légère diminution de la porosité (environ 10% pour 5% de TAIC). Cette diminution peut expliquer la plus faible conductivité des membranes après irradiation (Tableau V.5).

Tableau V.5 : Conductivité, N_M et tortuosité des membranes poreuses du PVdF pure et avec différents taux du TAIC à 25°C (Dose d'irradiation : X Gy)

Electrolyte	ϵ (%)	σ (mS/cm)
1M TEABF ₄ - AN (E _L)	-	56
Membrane PVdF + E _L	80 ± 2	18 ± 0,5
Membrane PVdF irradiée + E _L	78 ± 1	15 ± 1
Membrane PVdF+ 2% TAIC irradié + E _L	75 ± 1	14 ± 1
Membrane PVdF+ 5% TAIC irradié + E _L	72 ± 2	12 ± 1

Il est probable également que la réticulation rigidifie la membrane, notamment dès 5% de TAIC, altérant le contact électrode/membrane.

Toutefois, ces résultats sont dans la gamme de performances des séparateurs commerciaux imprégnés.

V.3.2 L'irradiation du PVdF avec le macromonomère d'OE-OP (MOP)

Comme pour l'étude effectuée précédemment, après élaboration des membranes PVdF/macromonomère d'OE-OP (MOP), nous avons vérifié que les pourcentages de MOP dans les membranes sont égaux à celui du MOP dans la solution avant inversion de phase.

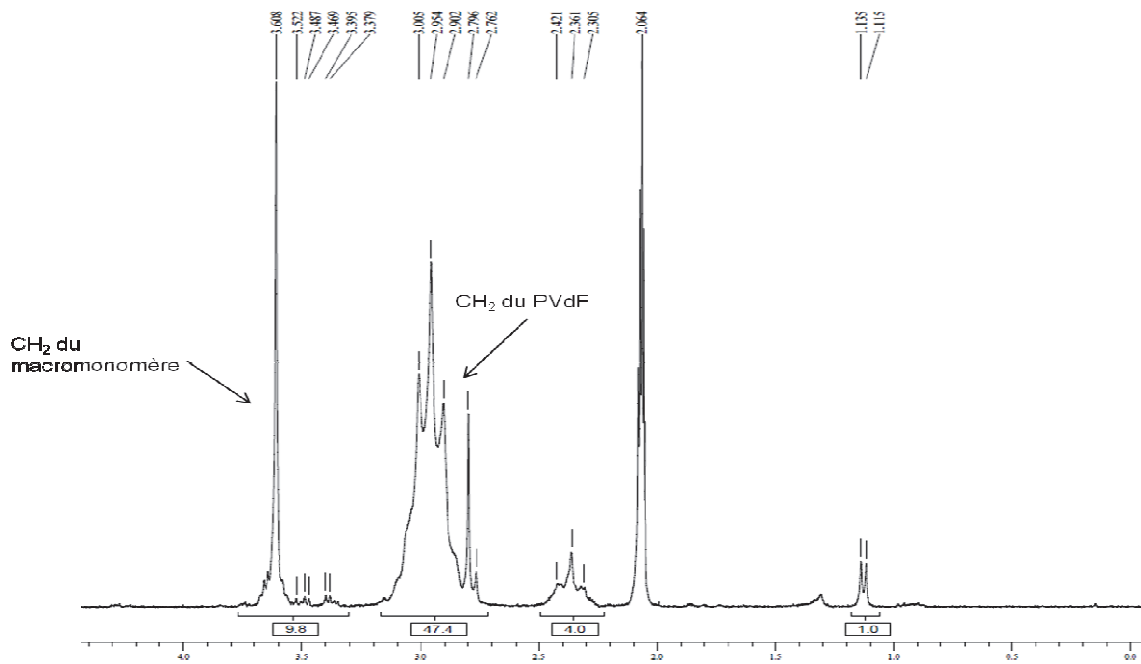


Figure V.15: Spectre H^1 RMN de la membrane PVdF contenant 10% de l'OE-OP en masse

V.3.2.1 Etude par DSC

Contrairement au TAIC, le macromonomère MOP peut homopolymériser par voie thermique sans amorceur.

Par DSC, on observe sans ambiguïté cette polymérisation qui se traduit par un pic exothermique à 140°C (Figure V.16) dont l'amplitude dépend de la quantité initiale de MOP.

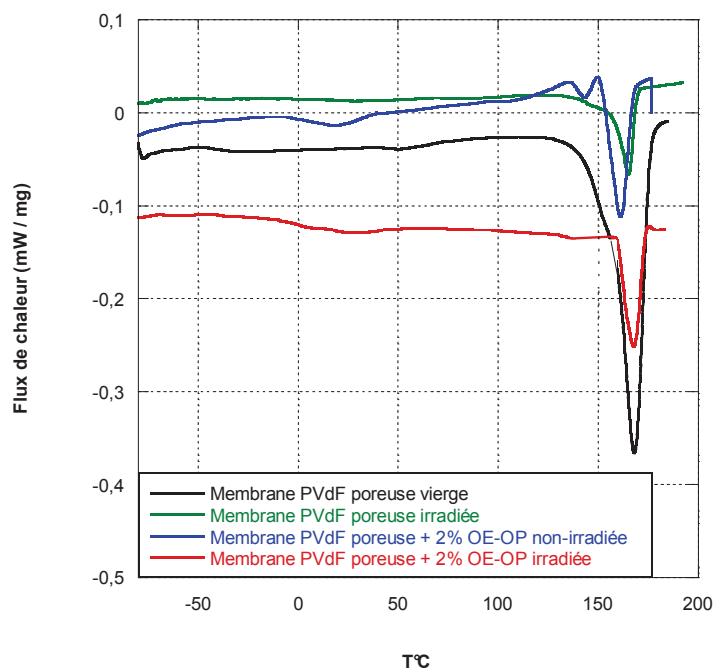


Figure V.16 : Thermogramme DSC des membranes, sans et avec MOP, irradiées et non-irradiées

On observe également que la température de fusion du PVdF, en mélange avec le MOP, décroît, en l'absence d'irradiation, de 169°C à 161°C selon la concentration en MOP. Or, avant la fusion du PVdF, la polymérisation par voie thermique du macromonomère a démarré depuis une vingtaine de degrés, donc une dizaine de minutes. Compte-tenu (i) de la grande réactivité en polymérisation radicalaire des acrylates (ii) d'une fonctionnalité égale à 6 pour le macromonomère et (iii) d'une faible viscosité du macromonomère, on peut supposer que sa conversion est très avancée. Les caractéristiques du mélange à plus de 160°C sont donc grossièrement celles d'un réseau semi-interpénétré mélangé à de faibles quantités de MOP n'ayant pas réagi. La baisse de T_f procède majoritairement de la formation de ce réseau et minoritairement de la plastification provoquée par le MOP restant.

Les DSC (Figure V.16, tableau V.6) des échantillons irradiés montrent, d'une part l'absence du pic endothermique de polymérisation du MOP qui confirme des conversions quantitatives, et d'autre part que la T_f croît jusqu'à 167°C en fonction de la concentration en MOP. Les membranes irradiées étant insolubles dans la DMF, on peut en conclure que, pour ces mélanges, la réticulation s'accompagne d'une augmentation du taux de cristallinité et de la température de fusion; ce comportement étant observé dans la gamme de concentration en MOP 2, 5 - 10% (Tableau V.6)

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

Tableau V.6 : L'effet d'irradiation sur la T_f et la cristallinité de la membrane PVdF

Membrane poreuse	Avant irradiation		Après irradiation (X Gy)	
	T_f (°C)	X_c (%)	T_f (°C)	X_c (%)
PVdF pure	169	43	167	52,5
PVdF + 2% OE-OP	164	28,5	166	32,4
PVdF + 5% OE-OP	163	27	166	34
PVdF + 10% OE-OP	161	26	167	38

De plus, on remarque que l'augmentation relative de cristallinité consécutive à l'irradiation est moindre que celle observée dans le cas des mélanges PVdF/TAIC.

Il faut noter que les membranes PVdF/MOP conservent après irradiation, contrairement aux membranes PVdF/TAIC, une grande souplesse qui permet, notamment de les plier sans les casser.

V.3.2.2 Etude par DMA

L'effet plastifiant du MOP a été mis en évidence par DMA. Cet effet, significatif à partir de 5% conduit, pour un taux de 10%, à une dissolution du PVdF dans le MOP à partir de 50°C (Figure V.17a).

Après irradiation, l'analyse confirme l'augmentation de tenue mécanique. Comparativement au TAIC, la température de rupture varie relativement peu (Figure V.17b).

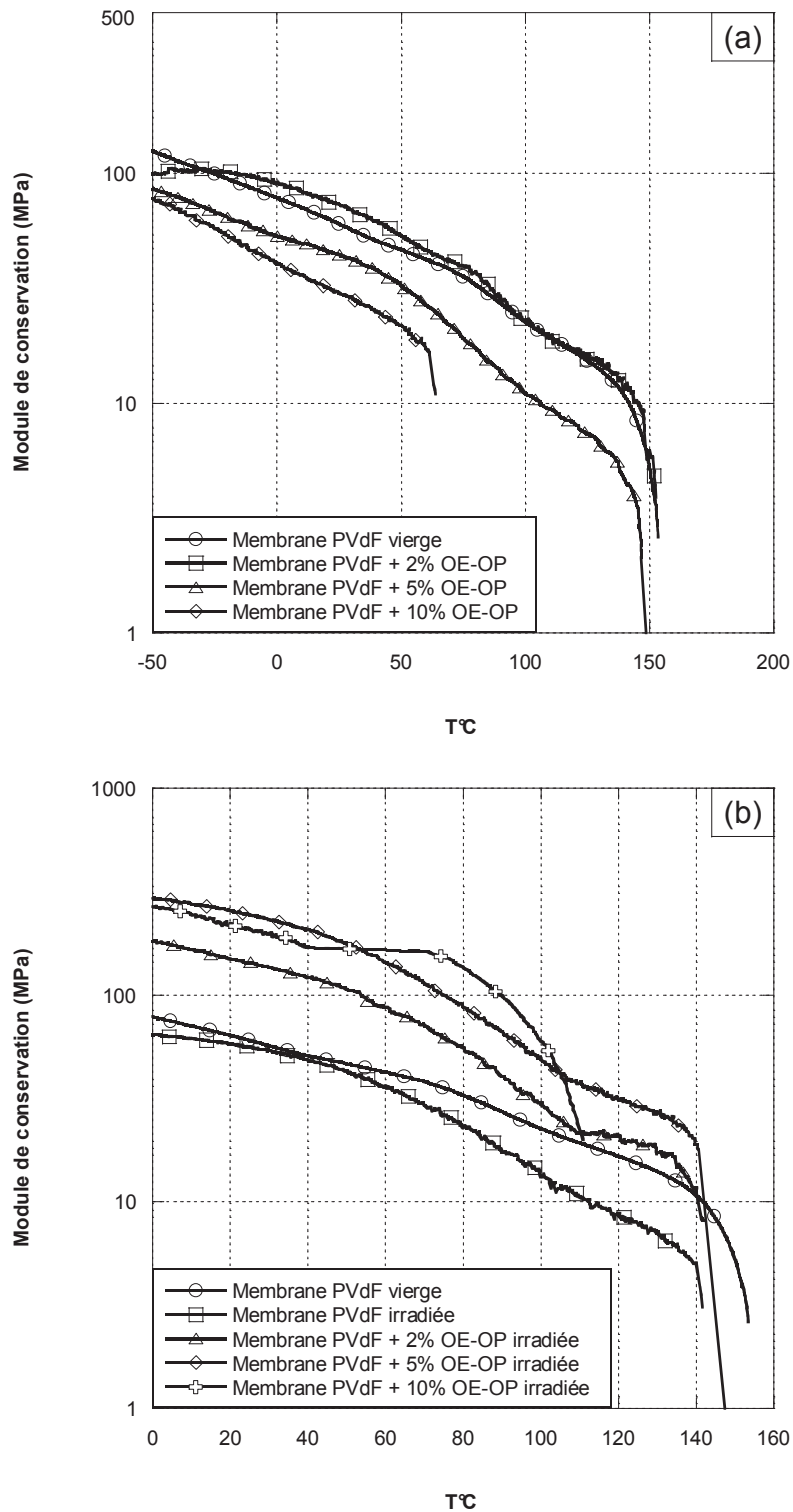


Figure V.17 : Modules de conservation (E') des membranes à base de PVdF et de ses mélanges avec OE-OP (a) avant irradiation et (b) après irradiation, en fonction de la température (Dose d'irradiation : X Gy)

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

Concernant la tenue mécanique, on observe une bonne corrélation entre l'augmentation relative de la tenue mécanique (avant et après irradiation) et la proportion de MOP. (Figure V.18)

Tableau V.7 : Influence de l'irradiation sur la porosité et le module de conservation pour les membranes de PVdF contenant différentes concentrations en OE-OP. Température : 25°C, Dose d'irradiation : X Gy.

Membrane	% OE-OP	Porosité %		E' (MPa)	
		Avant γ	Après γ	Avant γ	Après γ
PVdF	0	80 ± 2	78 ± 1	55 ± 2	53 ± 1
PVdF	2	80 ± 1	77 ± 2	73 ± 5	143 ± 4
PVdF	5	78 ± 2	75 ± 1	44 ± 3	245 ± 7
PVdF	10	76 ± 1	72 ± 1	30 ± 2	205 ± 6

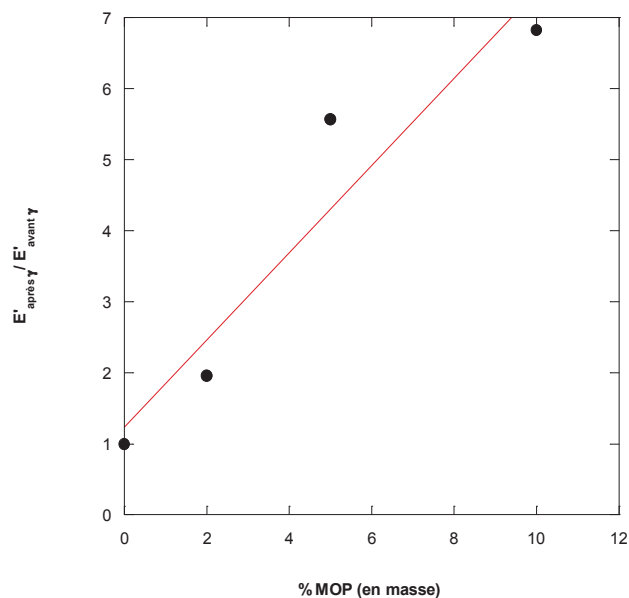


Figure V.18 : Corrélation entre l'augmentation de la tenue mécanique et le taux de MOP dans la membrane

On observe que l'irradiation a un faible impact sur la porosité qui varie de moins de 5%. Ceci est confirmé par analyse MEB. Il faut préciser que pour des forts taux de MOP (10%), on observe parfois une porosité locale plus faible (Figure V.19).

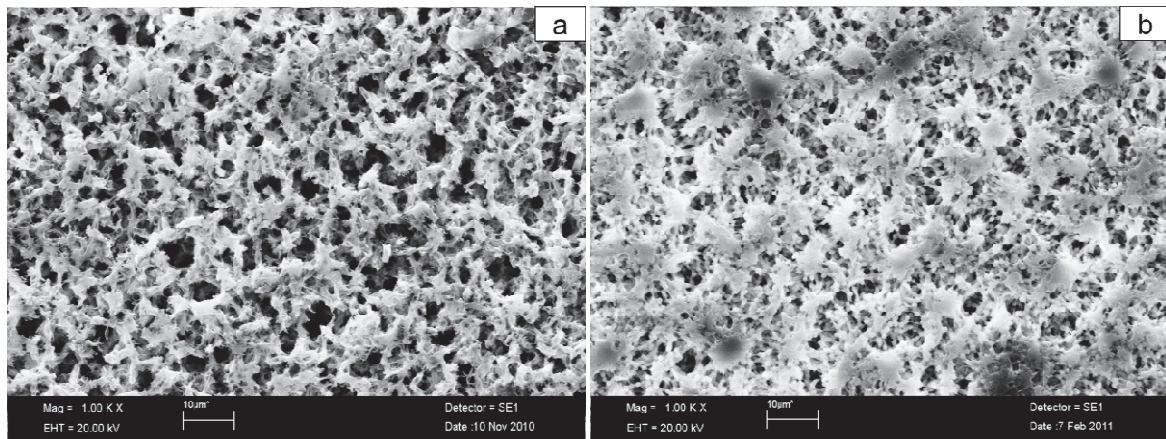


Figure V.19 : Image MEB de la membrane PVdF + 10% OE-OP (a) avant irradiation et (b) après irradiation.

L'observation MEB paraît en contradiction avec les résultats de mesures de porosité. En fait, la porosité est mesurée par immersion de la membrane poreuse, irradiée ou non, dans l'eau, non-solvant du PVdF. Dans le cas des mélanges PVdF/OE/OP, le macromonomère réticulé ou non, présent dans la phase polymère ou non, est hydrophile et peut absorber de l'eau. Cette absorption peut fausser la mesure de porosité en la surestimant. Toutefois, le temps d'immersion des membranes dans l'eau étant inférieur à 30 s, on peut supposer que l'éventuelle prise d'eau par MOP ou son polymère, reste négligeable par rapport à l'absorption d'eau par les pores.

V.3.2.3 Conductivités

Les conductivités des membranes irradiées préparées à partir de PVdF/MOP sont très proches de celles mesurées pour PVdF/ TAIC (Tableau V.8).

On remarque que la conductivité décroît avec la proportion de MOP en accord avec une diminution de la porosité.

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

Tableau V.8 : Conductivité, et porosité des membranes poreuses de PVdF et de ses mélanges à différents taux d'OE-OP. Température : 25°C, Dose d'irradiation : X Gy.

Electrolyte	ϵ (%)	σ (mS/cm)
1M TEABF ₄ - AN (E _L)	-	56
Membrane PVdF + E _L	80 ± 2	18 ± 0,5
Membrane PVdF irradiée + E _L	78 ± 1	15 ± 1
Membrane PVdF+ 2% OE-OP irradié + E _L	77 ± 2	13 ± 1
Membrane PVdF+ 5% OE-OP irradié + E _L	75 ± 1	12,5 ± 0,6
Membrane PVdF+ 10% OE-OP irradié + E _L	72 ± 1	11 ± 1,1

Mêmes si les valeurs sont plus faibles que celles obtenues à partir de PVdF vierge, les membranes irradiées à base de mélange n'en demeurent pas moins plus performantes que les membranes commerciales.

V.3.3 L'effet de la dose d'irradiation sur les membranes contenant d'agent de réticulation

V.3.3.1 Tenue mécaniques

Dans la littérature les propriétés mécaniques des membranes peuvent être augmentées jusqu'à une certaine dose qui dépend de la nature du polymère. Si la dose d'irradiation est très faible, le taux de réticulation est plus faible et s'accompagnera de ruptures de chaînes. A partir d'une certaine dose, la membrane sera réticulée. Si on continue d'augmenter la dose, les ruptures de chaîne qui s'accompagneront d'une augmentation de cristallinité et du taux de réticulation conduiront à des membranes fragiles. Nous avons déjà mis en évidence ce comportement avec une membrane de PVdF sans agents de réticulation (voire page X). Nous avons également déterminé les propriétés mécaniques des membranes préparées avec l'agent de réticulation. Dans cette partie, nous avons concentré l'étude sur un seul pourcentage d'agent de réticulation (2% en masse de TAIC) et irradié les membranes sous X et 2X Gy. En raison d'un manque d'échantillons à base d'OE-OP, nous n'avons pas pu effectuer l'essai de traction sur ces membranes.

Nous avons déterminé le comportement mécanique de membranes contenant de 2% du TAIC aux grandes déformations par essai de traction (courbe de traction dans la Figure V.20).

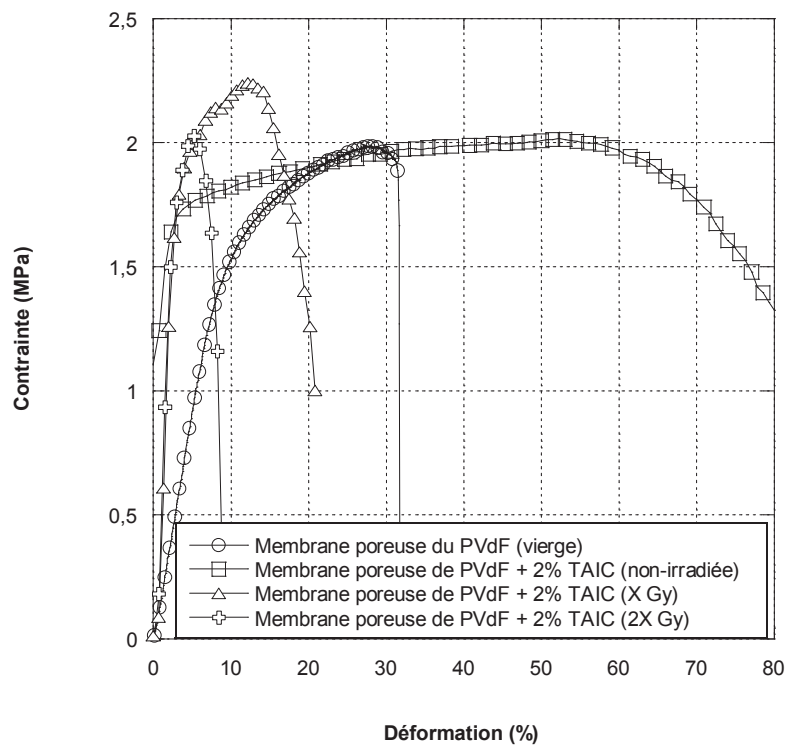


Figure V.20 : Essais de traction à 25°C sur la membrane PVdF contenant du TAIC sous les différentes doses d'irradiations

Comme nous pouvons voir dans la Figure V.20, la présence de TAIC confère à la membrane de PVdF non-irradiée un domaine de déformation plastique. Par contre, ce comportement disparaît après l'irradiation qui conduit à la réticulation et rend la membrane plus cassante. Une augmentation de la dose d'irradiation contribue à une plus grande fragilité de la membrane qui, pour de très faibles déformations, se casse (Tableau V.9).

V. Réticulations des séparateurs à base de PVdF par irradiation gamma

Tableau V.9 : Module de Young (E), force et déformation à la rupture pour les membranes irradiées sous différentes doses d'irradiation

Membrane PVdF+ 2% TAIC	E (MPa)	Force à la rupture (N)	Déformation à la rupture %
Non-irradiée	57 ± 6	1,9 ± 0,8	62 ± 1
Irradiée, X Gy	84 ± 4	0,85 ± 0,1	15,7 ± 0,5
Irradiée, 2X Gy	91 ± 4	0,7 ± 0,2	8 ± 1

Toutefois, une déformation à la rupture de l'ordre de 15 à 20% paraît compatible avec un procédé industriel d'enroulage et une introduction tardive (précédant de peu la mise en service) de l'électrolyte. Les tests comparatifs, que nous n'avons pu réaliser à ce jour, concernent les séparateurs imprégnés d'un électrolyte suffisamment peu volatil pour connaître les performances dans les conditions de fonctionnement des supercondensateurs.

V.3.3.2 Conductivités

La conductivité des membranes ne dépend pas du taux d'irradiation pour tous les électrolytes et les deux agents de réticulations étudiés.

L'augmentation de l'irradiation perturbe donc peu le réseau poreux de la membrane.

Tableau V.10 : Les valeurs de conductivité et tortuosité des membranes PVdF irradiées avec et sans agents dans différents électrolytes

Membrane	ϵ (%)	σ (ms/cm)	
		$C_{sel} = 1 \text{ mol/L}$	
		AN	PC
PVdF vierge	80 ± 2	18 ± 0,5	4 ± 0,5
PVdF (X Gy)	78 ± 1	15 ± 1	3,2 ± 0,3
PVdF (2X Gy)	78 ± 1	14 ± 0,5	3 ± 0,2
PVdF + 2% TAIC (X Gy)	75 ± 1	14 ± 1	2,9 ± 0,3
PVdF + 2% TAIC (2X Gy)	74 ± 1	13,5 ± 0,4	2,8 ± 0,1
PVdF + 2% OE-OP (X Gy)	77 ± 2	13 ± 1	2,8 ± 0,2
PVdF + 2% OE-OP (2X Gy)	77 ± 1	12,7 ± 0,7	2,8 ± 0,1

V.4 Conclusion

La réticulation du PVdF peut être réalisée soit par voie chimique soit par voie d'irradiation. Dans notre étude nous avons réticulé le PVdF par la voie d'irradiation et nous avons donné les résultats de leurs caractérisations en termes de propriétés thermiques, mécaniques et de conductivité.

Dans la première partie, nous avons caractérisé les membranes irradiées sans agent de réticulation. Avec une dose X, le module de conservation varie peu et en doublant la dose (2X) la membrane est devenue très fragile. Nous avons obtenu des modules de conservation 65 MPa et 46 MPa pour les membranes irradiées sous X et 2X Gy respectivement. L'imprégnation par l'électrolyte (solution de l'électrolyte = 1M TEABF₄-AN) de la membrane vierge a fourni une valeur de conductivité de 18 mS/cm ; cette valeur ayant chuté à 15 et 14 mS/cm sous une dose d'irradiation de X et 2X Gy respectivement.

En revanche, l'irradiation du PVdF en présence d'un agent de réticulation a donné de bons résultats en termes de tenue mécanique. L'agent de réticulation TAIC, a permis d'obtenir un module de conservation de 247 MPa qui est environ 4 fois plus élevé que celui la membrane de PVdF vierge. Par contre, au delà de 2 % du TAIC, le degré de réticulation est trop fort induit une trop grande fragilité de la membrane.

Nous avons également réticulé la membrane avec un agent de réticulation comportant des fonctions acrylates (macromonomère d'OE-OP, MOP). Ce macromonomère est un plastifiant du PVdF. Après l'irradiation on observe une augmentation de la tenue mécanique de la membrane PVdF mais relativement plus faible que celle observée avec le TAIC. Toutefois une tenue mécanique élevée a été obtenue (245 MPa) pour une membrane contenant 5% de MOP. Pour les membranes préparées avec ces deux agents, nous avons observé une augmentation de réticulation quand la dose d'irradiation a été augmentée.

Après réticulation en présence de TAIC et MOP, les conductivités des membranes imprégnées sont plus faibles que celle mesurées pour des membranes non irradiées mais tous les membranes restent performantes au regard des membranes commerciales.

Références

- [1] A. N. K. Lau et F. W. Mercer, European Patent n° EP 0504314 B1, 1996.
- [2] Z. Chen, L. Christensen and J. R. Dahn, *J. App. Poly. Sci.*, **91**, 2949, 2004.
- [3] T. C. Wei, C. C. Wan and Y. Y. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1892, 2007.
- [4] C. L. Cheng, C. C. Wan and Y. Y. Wang, *J. Power Sources*, **134**, 202, 2004.
- [5] A. Taguet, B. Ameduri and B. Boutevin, *Adv. Poly. Science*, **184**,127, 2005.
- [6] S. Dixon, D. R. Rexford and J. S. Rugg, *Ind. & Eng. Chem.*, **49**, 1687, 1957.
- [7] A. Taguet, Thèse Université Montpellier II , 2009.
- [8] G. Kojima and H. Wachi, *Rubber Chem. and Tech.*, **51**, 940, 1978.
- [9] B. J. Lyons, *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 159, 1995.
- [10] M. A. Yandrasits, S. J. Hamrock, K. Hintzer, A. Thaler, T. Fukushi, N. Jing, K. H. Lochhaas, US Patent no° 0107490, 2005.
- [11] M. Yandrasits, S. J. Hamrock, and N. Jing, US Patent no° 0107488, 2005.
- [12] B. Daudin, J. F. Legrand, and F. Macchi, *J. App. Phys.*, **70**, 4037, 1991.
- [13] S. Aarya, Siddhartha, A.K. Srivastava, A. Saha and M.A. Wahab, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **267**, 3545, 2009.
- [14] Z. Zhudi, Y. Wenxue and C. Xinfang, *Radiation Phys. and Chem.*, **65**, 173, 2002.
- [15] P. Marmey, M. C. Porte and C. Baquey, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **208**, 429, 2003.
- [16] B. Soresi, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris and G. Chiodelli, *Solid State Ionics*, **166**, 383, 2004.
- [17] G. G. Kumar, J. Shin, Y. C. Nho, H. IN Seon, F. Geng and K. AE Rhan, *J. Memb. Sci.*, **350**, 92, 2010.
- [18] L. Li , B. Deng, Y. Ji, Y. Yu, L. Xie, J. Liand and X. Lu, *J. Memb. Sci.*, **346**, 113, 2010.
- [19] M. Kono, E. Hayashi and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1521, 1998.

CHAPITRE VI TECHNIQUES EXPERIMENTALES

VI.1 Protocoles de préparation des membranes

VI.1.1 Les membranes préparées par Immersion-Précipitation

Deux solutions de PVdF et PVdF-HFP à 17% en masse ont été préparées respectivement dans l'acétone et le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Les solutions sont chauffées à 60°C dans des flacons hermétiques. Le mélange une fois est homogène (environ après 1h d'agitation), elles sont coulées sur des plaques d'aluminium avec aide d'une table d'enduction et d'une racle. Puis ces plaques d'aluminiums sont immergées dans un bain de coagulation constitué soit d'éthanol soit d'un mélange éthanol / eau.

Après décollage de la plaque d'aluminium, les films de PVdF et PVdF-HFP sont séchés à 60°C en sous-vide.

VI.1.2 Les membranes préparées par évaporation du solvant

Selon la viscosité de la solution, les polymères ont été dissous à une concentration comprise entre 15 et 17 % masse dans les mélanges de solvant et non-solvant. L'acétone a été utilisée comme bon solvant et le xylène ou le toluène ont été utilisés comme non-solvant dans les proportions de solvant /non-solvant équivalentes.

Le mélange a été agité à 80°C dans un flacon jusqu'à ce que mélange devienne homogène, puis coulée sur une plaque d'aluminium, ou sur un tissu de polyamide (PA) ou de polyéthylène téréphtalate (PET) (afin de renforcer la membrane). Ensuite la plaque est placée dans une étuve à 60°C pour effectuer le processus d'inversion de phase.

VI.1.3 Les membranes irradiées

Les membranes sont préparées selon la méthode d'évaporation du solvant en ajoutant au mélange l'agent réticulation (TAIC ou macromonomère d'OE-OP) dans différents pourcentages (1, 2, 5 ou 10% en masse du PVdF). Les membranes sont séchées sous-vide puis irradiées par la société IONISOS (notre partenaire industrielle) avec une dose de X et 2X Gy sous argon, puis conservées au réfrigérateur pour éviter la dégradation des membranes.

VI. Techniques expérimentales

VI.1.3.1 Synthèse de macromonomère d'OE-OP (MOP)

Ce macromonomère est composé de chaînes copolymères POE/POP est fonctionnalisé par l'acrylate. Cette fonctionnalité lui confère une bonne compatibilité avec le PVdF. Ce macromonomère est polymérisable par voie radicalaire et il permet de préparer des membranes réticulées à bas T_g . Le schéma VI.1 montre la préparation de macromonomère de POE/POP.

Dans un premier temps, un glycérol substitué est préparé à 120°C à partir d'un mélange de monomères (OE/OP = 86/14) et de glycérol. Les fonctions hydroxyles sont converties en acryloyles, par ajout de 2,5 équivalents molaires d'acide acrylique et 2% en masse d'acide p-toluène sulfonique (catalyseur) dans le toluène, à la température de reflux du mélange pendant 6-10h. Afin d'éliminer l'eau produite durant la réaction, elle est éliminée par distillation ce azéotrope. La solution est ensuite neutralisée par HCl, desionisée puis séchée sur tamis moléculaire, le toluène est ensuite évaporé [1].

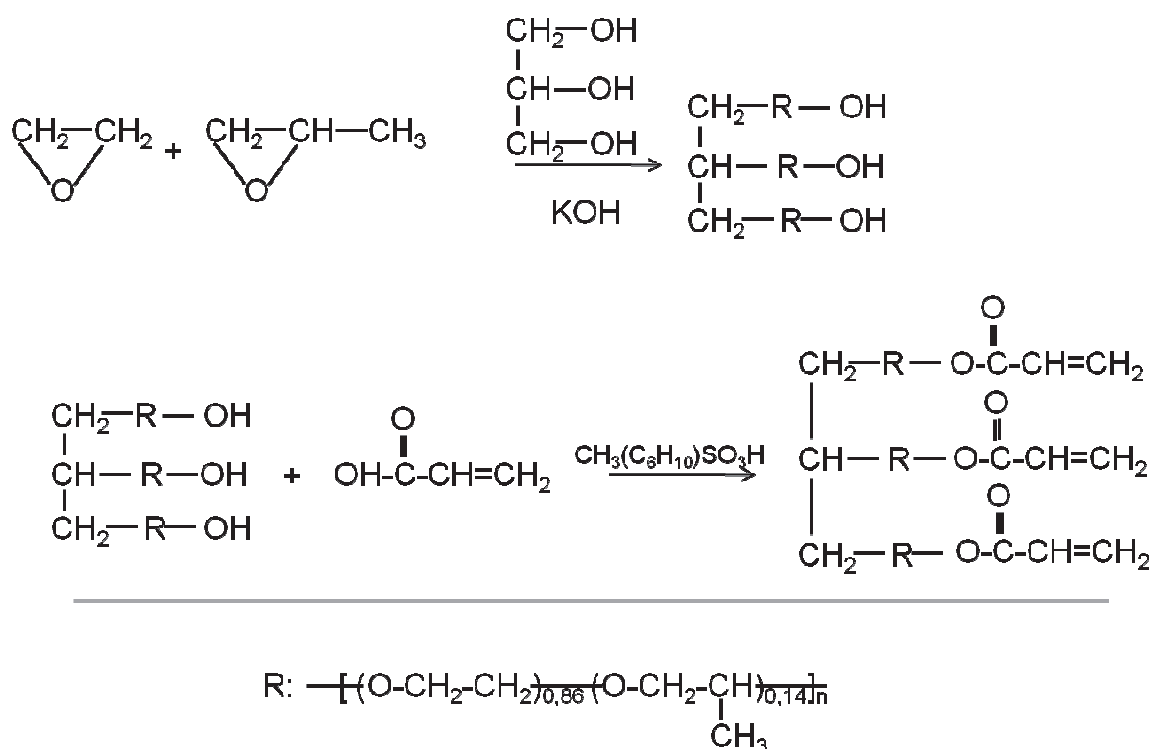


Schéma VI.1 : Synthèse de macromonomère du POE/POP fonctionnalisé par l'acrylate

VI.2 Techniques de caractérisations de la morphologie des membranes

VI.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode expérimentale d'observation directe de la morphologie des membranes. Les observations des membranes ont été réalisées au moyen d'un LEO S440 SEM avec une tension comprise entre 10 et 20 kV (tension maximale pour éviter la dégradation des membranes de PVdF).

VI.2.2 Taux de porosité

Le taux de porosité a été déterminé à l'aide d'un kit de densité (Figure VI.1) composé d'une plaque de support, d'étriers, de béciers en verre, d'un thermomètre, de supports pour solides flottants. Le thermomètre sert au contrôle de la température du liquide.

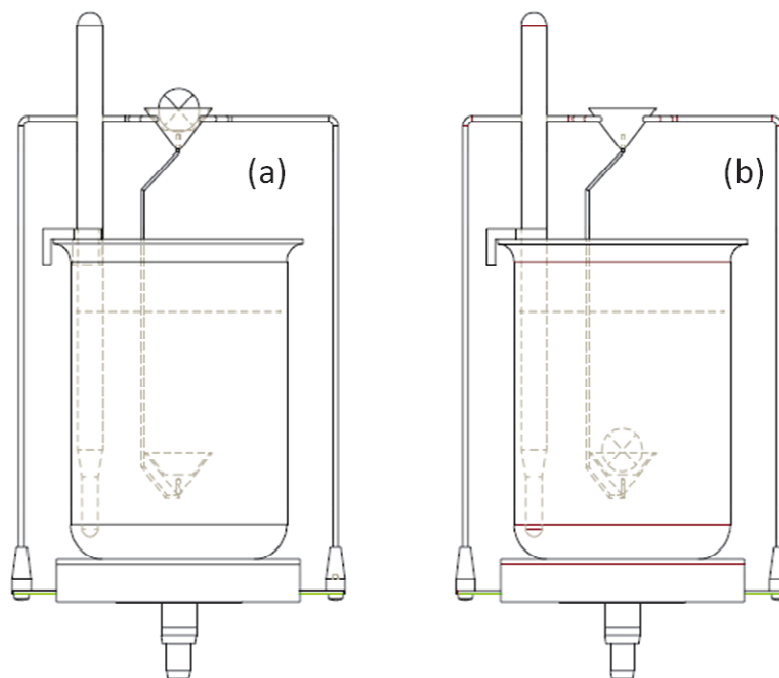


Figure VI.1 : Illustration schématique de l'utilisation du kit de densité (a) positionnement 1 de la membrane (b) positionnement 2 de la membrane.

Après avoir rempli le bécier avec le non-solvant du polymère (avec de l'eau dans le cas du PVdF, et avec du toluène pour la cellulose) puis taré la balance. Le film est déposé dans la nacelle extérieure comme cela est illustré sur la figure VI.1 (a). Dès que la valeur s'est stabilisée, on note la valeur comme $masse_1$ puis la balance est tarée sans enlever l'échantillon

VI. Techniques expérimentales

de la balance. Le film ensuite est déposé dans la nacelle immergée dans le non solvant comme cela est illustré sur la figure VI.1 (b) et on note la masse₂. La densité de la membrane (ρ_{memb}) est égale à :

$$\rho_{\text{memb}} = \rho_{\text{liq}} \frac{\text{masse1}}{\text{masse2}} \quad (\text{eq. VI.1})$$

Où ρ_{liq} est la densité du non-solvant dans le bécher. La porosité (P) de la membrane a été calculée à partir de la densité de la membrane (ρ_{memb}) et la densité de la membrane dense (ρ_{dense}) [2]

$$P(\text{vol}\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{memb}}}{\rho_{\text{dense}}} \right) \times 100 \quad (\text{eq. VI.2})$$

VI.3 Techniques de caractérisations des propriétés thermiques et mécaniques des membranes

VI.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage modulée

La Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) contrôle des effets de chaleur associés aux transitions de phase et des réactions chimiques en fonction de la température. Elle nous permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g), la recristallisation (T_{reer}) et la fusion (T_f). La DSC est une méthode qui consiste à mesurer la différence d'enthalpie entre une référence et l'échantillon; de manière à quantifier l'énergie nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. (Figure VI.2). La référence est un matériel inerte comme l'alumine, ou juste une cellule vide d'aluminium.

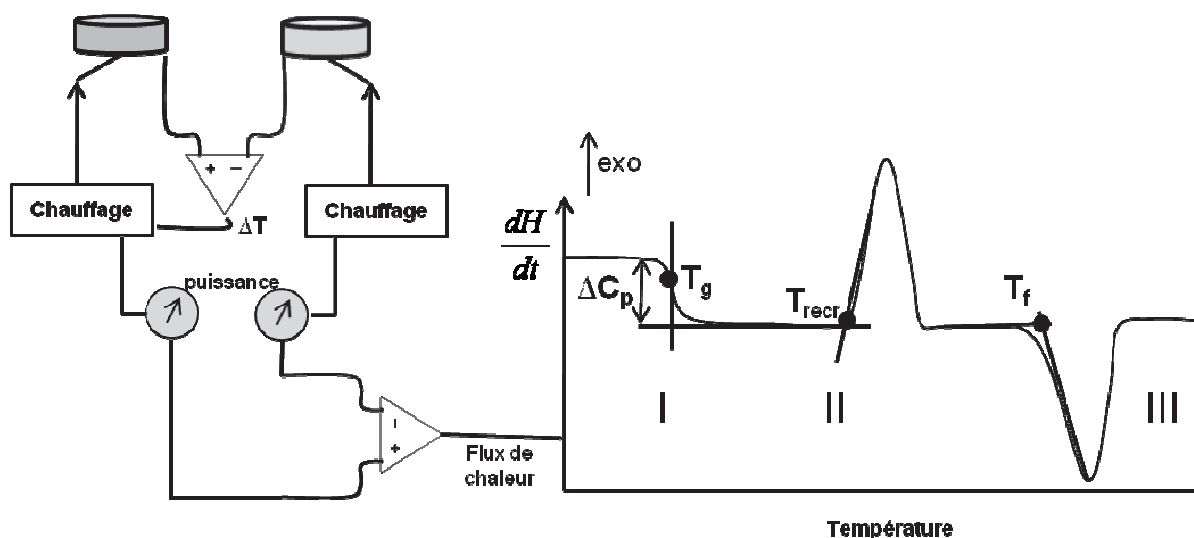


Figure VI.2 : Illustration schématique de la DSC et exemple du thermogramme d'un polymère semi-cristallin

La DSC modulé (mDSC) est similaire à la DSC standard, seul la méthode de chauffage est différente avec le régime de température. Une modulation sinusoïdale est appliquée lors de la montée en température de manière à ce que la température augmente continuellement d'une façon non linéaire (Figure VI.3)

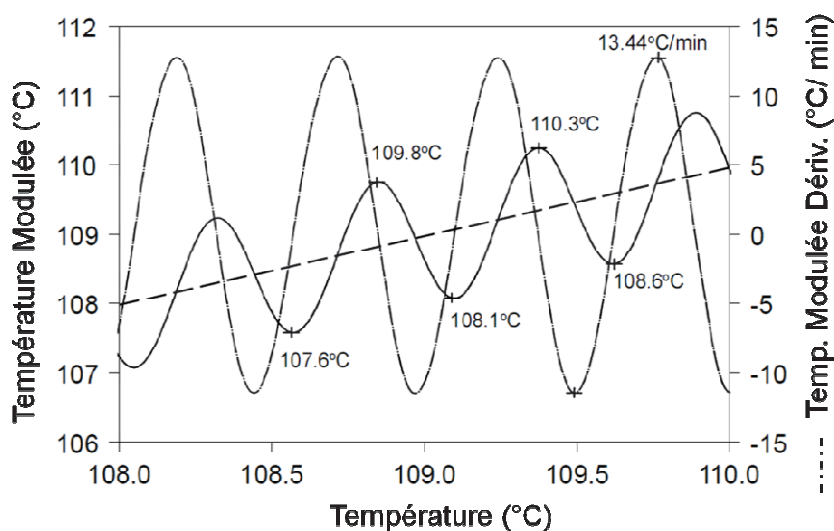


Figure VI.3 : Illustration du profil de chauffage en mDSC

Dans l'exemple montré sur la Figure VI.3, le taux de chauffage est 1°C/minute, la période de modulation est de 30 secondes et l'amplitude de modulation est $\pm 1^\circ\text{C}$. Ces conditions aboutissent à un profil de chauffage sinusoïdal où le taux de chauffage instantané varie entre

VI. Techniques expérimentales

+13.44°C/minute et -11.54°C/minute (c'est-à-dire, le refroidissement arrive pendant une partie de la modulation). Bien que la température type réelle change d'une façon sinusoïdale pendant ce processus les signaux analysés sont en fin de compte tracés en fonction de la température moyenne linéaire qui est calculée de la valeur moyenne qui est mesuré par le thermocouple (la ligne brisée dans la Figure VI.3).

La mDSC permet d'obtenir des données supplémentaires par rapport à la DSC classique et d'analyser des transitions complexes avec une meilleure sensibilité et une meilleure résolution.

Pour nos échantillons, nous avons utilisé une DSC2920 CE modulé (TA Instruments) et les conditions expérimentales sont :

- Pour le PVdF et ses copolymères : $v= 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $A= \pm 0,159$, $t=60\text{s}$ de -100°C à 200°C
- Pour le TAIC : $v= 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $A= \pm 0,5$, $t=60\text{s}$, de -100°C à 250°C
- Pour le macromonomère d'OE-OP : $v= 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $A= \pm 0,5$, $t=60\text{s}$, de -100°C à 250°C

VI.3.2 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse Mécanique Dynamique (DMA), est une technique où une petite déformation cyclique est appliquée à un échantillon. Le résultat permet de caractériser le matériel selon par exemple la contrainte (σ), la température et la fréquence (f).

La DMA travaille en appliquant une déformation sinusoïdale à un échantillon de géométrie connue. L'échantillon peut être soumis par une contrainte ou une tension contrôlée. Le spectromètre mécanique soumet l'échantillon à des oscillations harmoniques d'amplitude de déformation et de fréquence constantes. La réponse en contrainte est ensuite mesurée.

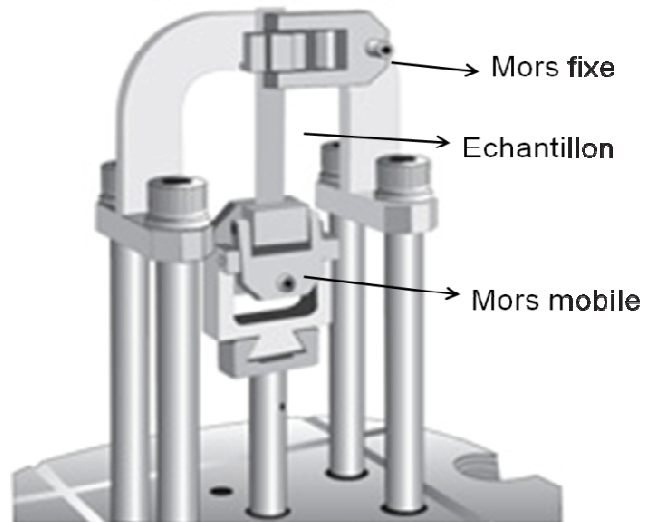


Figure VI.4 : Schéma du montage de tension de film utilisé en DMA

Pour des déformations ou des contraintes oscillatoires de fréquence f , la contrainte $\sigma(t)$ produite par une déformation sinusoïdale $\varepsilon(t)$ est mesurée en fonction de la température. Nous pouvons définir σ et ε avec les équations suivantes :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(t\omega + \delta) \quad (\text{eq. VI.3})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(t\omega) \quad (\text{eq. VI.4})$$

où ω représente la pulsation, t est le temps et δ est la différence entre σ et ε (Figure VI.5).

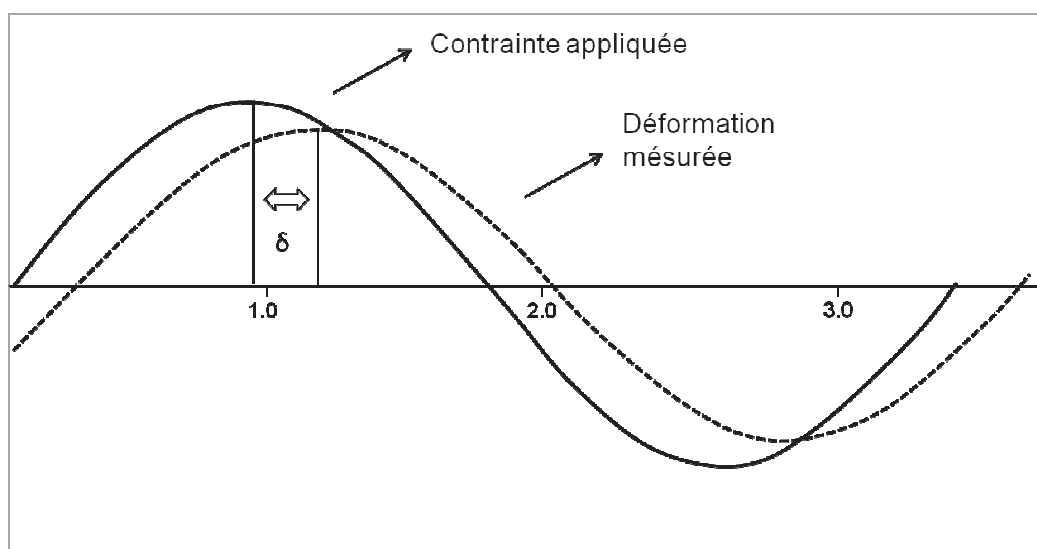


Figure VI.5 : La relation de la contrainte sinusoïdale appliquée à déformation, avec déplacement de la phase

VI. Techniques expérimentales

En fin d'analyse, différentes valeurs sont obtenues, le module de conservation (E'), le module de la perte (E'') et l'angle de perte ($\tan\delta$) (Figure VI.6).

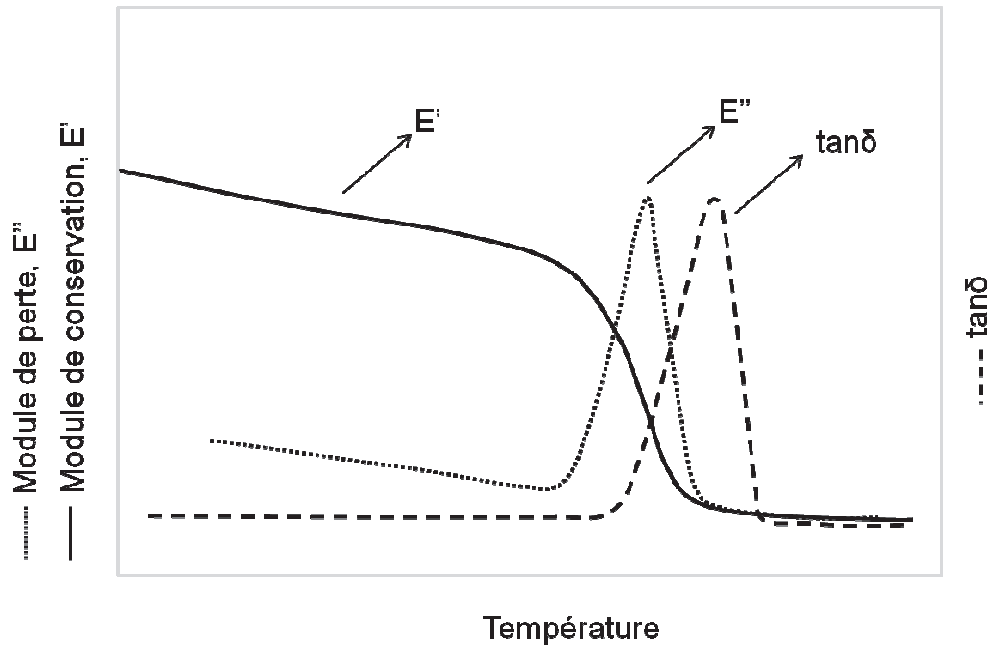


Figure VI.6 : Exemples de courbes obtenues pour l'évolution des propriétés mécaniques d'un polymère amorphe en fonction de la température

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (\text{eq. VI.5})$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (\text{eq. VI.6})$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{eq. VI.7})$$

Les échantillons ont été analysés sur un DMA Q800 (TA Instruments) dans les conditions suivantes :

- les échantillons sont découpés suivant des dimensions 25 mm x 5 mm (dimensions de l'échantillon entre les mors : 10 mm x 15 mm)
- la vitesse de chauffe est de 2°C/min (de -100°C à 200°C) avec une fréquence de sollicitation de 1 Hz

VI.3.2 Essais de traction

Grâce à la DMA nous pouvons déterminer la tenue aux petites déformations alors qu'avec la machine à traction nous pouvons déterminer la tenue aux grandes déformations. L'essai de traction détermine l'aptitude d'un matériau à se déformer, soumis à un effort variable. Ce type d'essai est nécessaire pour prévoir le comportement du matériau dans des conditions réelles d'utilisation.

L'essai de traction consiste à appliquer sur une éprouvette (Figure VI.7) une force (F) et à mesurer l'allongement (Δl) correspondant pour en déduire la contrainte (σ) et la déformation (ε). La contrainte est associée avec la force appliquée sur la surface (S) de l'éprouvette et la déformation est associée au rapport de l'allongement à sur la longueur initiale :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{eq. VI.8})$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{eq. VI.9})$$

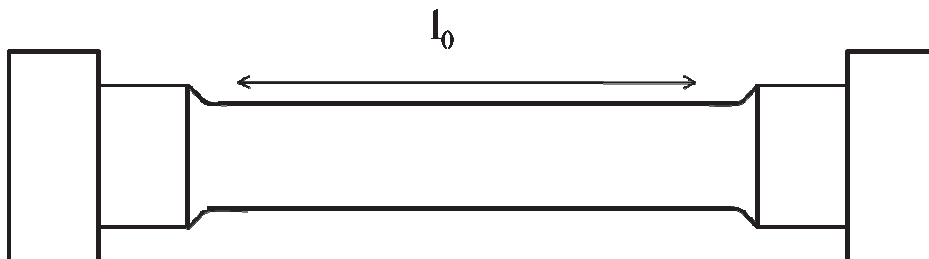


Figure VI.7 : Eprouvette de traction avec sa longueur initiale

Pour des charges relativement faibles, le phénomène de déformation est réversible. Il ne met en jeu que des mouvements réversibles d'atomes. La relation entre la déformation et la contrainte est linéaire. A partir de ces deux valeurs nous pouvons écrire la loi de Hook (la loi élastique) :

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (\text{eq. VI.10})$$

VI. Techniques expérimentales

E étant le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) qui est une constante pour définir le comportement du matériau dans la zone élastique (Figure VI.8). C'est pourquoi le module de Young et le module de conservation E' mesuré par DMA doivent être en accord.

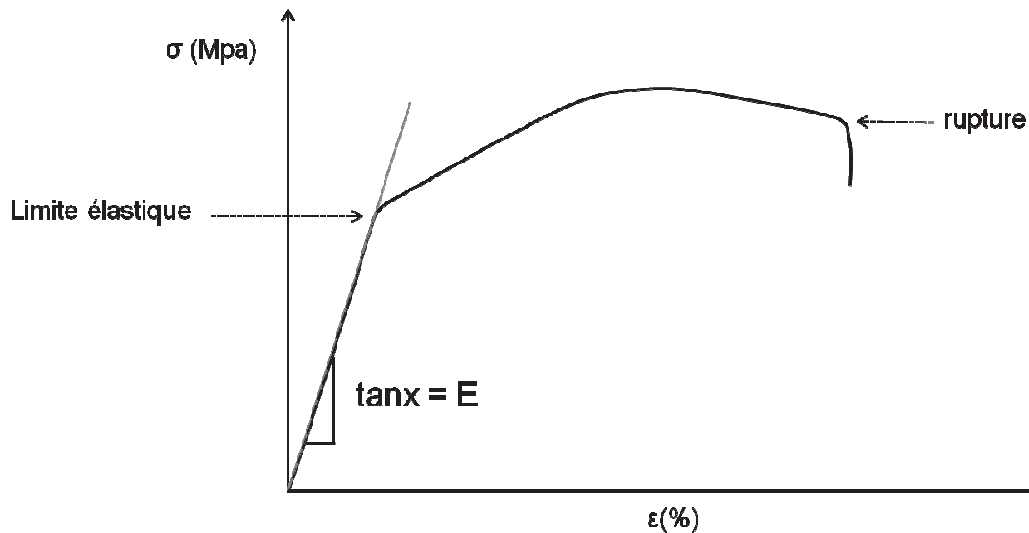


Figure VI.8 : Courbes de traction (Contrainte vs déformation) d'un échantillon semi-cristallin

Les mesures de nos échantillons ont été réalisées avec une charge de 20N, une force de capteur de 20N, une vitesse d'étirement de 0,1 mm/min à 25°C.

VI.4 Techniques Spectroscopiques

VI.4.1 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est un outil de base pour l'analyse de la structure chimique d'un polymère. Les énergies de vibrations des liaisons chimiques mesurées permettent d'identifier la nature des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon. Ce phénomène s'accompagne d'une consommation d'énergie lumineuse à la longueur d'onde considérée. Le FTIR permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonctions alcools, acides, méthyles, méthylènes...) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corrélés à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée.

VI. Techniques expérimentales

L'appareil utilisé dans notre étude est un Perkin Elmer Spectrum One FTIR qui permet l'obtention des spectres dans la région de 370-4000 cm^{-1} . Nous avons étudié les échantillons en mode d'ATR (région limitée à 500-4000 cm^{-1}).

VI.4.2 RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique spectroscopique basée sur la dispersion inélastique de lumière monochromatique, d'habitude avec une source laser. La dispersion inélastique signifie que la fréquence de photons dans la lumière monochromatique change sur l'interaction avec un échantillon. Les photons de la lumière laser sont absorbés par l'échantillon et ensuite réémis. Comparativement à la fréquence du photon irradiant, la fréquence du photon réémis peut être plus faible ou plus grande. Ce changement de fréquence fournit par exemple des informations sur les transitions vibrationnelles et les transitions à basse fréquence rotatives.

Dans la spectroscopie IR, les transitions sont liées au moment dipolaire des molécules alors que dans la spectroscopie Raman, c'est la polarisabilité de la molécule qui est considérée. La spectroscopie Raman peut être utilisée pour étudier des échantillons solides, liquides et gazeux.

Nous avons préparé nos échantillons sous argon dans une cellule spécifique. Les caractérisations sont faites entre 25°C et 150°C sous flux argon avec un appareil Renishaw in via avec un laser ($\lambda=785 \text{ nm}$) et un objectif de grandissement x50. Le temps d'acquisition a été paramétré de 60s par spectre. Les spectres ont été obtenus dans le domaine de 150-3800 cm^{-1} .

VI.4.3 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN est une des techniques principales d'identification des molécules organiques qui donnent des informations physiques, chimiques, électroniques et structurelles sur des molécules.

La spectroscopie RMN est une technique basée sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques qui composent les molécules et les déplacements chimiques qui en découlent.

Tous les isotopes stables qui contiennent un nombre impair de protons et/ou de neutrons ont un moment magnétique intrinsèque, ce qui entraîne un spin non nul, tandis que tous les nucléides ayant un nombre pair de proton ou de neutron ont un spin nul. Les noyaux les plus

VI. Techniques expérimentales

généralement étudiés sont l'hydrogène ^1H , le fluor ^{19}F et le carbone ^{13}C . Les signaux RMN associés au proton et au fluor sont quantitatifs alors que ceux du carbone sont qualitatifs.

Nous avons préparé nos échantillons dans un solvant deutéré et placé dans un tube de 5mm de diamètre. La masse d'échantillons est entre 10-15 mg dans 0,5 mL de solvant.

Les spectres RMN du proton et du fluor ont été enregistrés sur un appareil Bruker Avance 300 avec une sonde QNP 5mm à des fréquences de 300,12 MHz pour le ^1H et 282,395 MHz pour le ^{19}F . Les déplacements chimiques δ sont mesurés en partie par million (ppm). Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz (Hz). Les déplacements standards du solvant de référence sont : $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (δ_{C} 29,84 ppm; δ_{H} 2,05 ppm).

VI.5 Techniques Electrochimiques

VI.5.1 Spectroscopie d'impédance

L'impédance électrochimique est d'habitude mesurée en appliquant un potentiel alternatif AC à une cellule électrochimique et en mesurant le courant traversé par la cellule. En supposant que nous appliquons une variation de potentiel sinusoïdale, la réponse à ce potentiel est un signal du courant alternatif AC. Ce signal actuel peut être analysé comme une somme de fonctions sinusoïdales.

La théorie de spectroscopie d'impédance est basée sur la loi d'Ohm qui est définie par :

$$Z = \frac{U}{I} \quad (\text{eq. VI.11})$$

où Z est l'impédance complexe, U est la tension et I est le courant. Un courant sinusoïdal oscillant peut être écrit sous la forme :

$$I = I_0 \cdot e^{-i\omega t} \quad (\text{eq. VI.12})$$

où ω est la période du signal et t est le temps.

Nous pouvons exprimer U avec une expression similaire :

$$U = U_0 \cdot e^{-(i\omega t + \varphi)} \quad (\text{eq. VI.13})$$

VI. Techniques expérimentales

où φ est la phase entre l'excitation en courant et la réponse en tension.

L'impédance Z est composée d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z = Z_R + iZ_i \quad (\text{eq. VI.14})$$

d'où

$$Z = \frac{U_0}{I_0 \cdot e^{-i\varphi}} \quad (\text{eq. VI.15})$$

Si la partie réelle est tracée sur l'axe Z et la partie imaginaire sur l'axe Y , nous obtenons le diagramme de Nyquist (Figure VI.9). Une partie imaginaire $Im(Z)$ positive est liée à une composante inductive, alors qu'une $Im(Z)$ de valeur négative est liée à une composante capacitive.

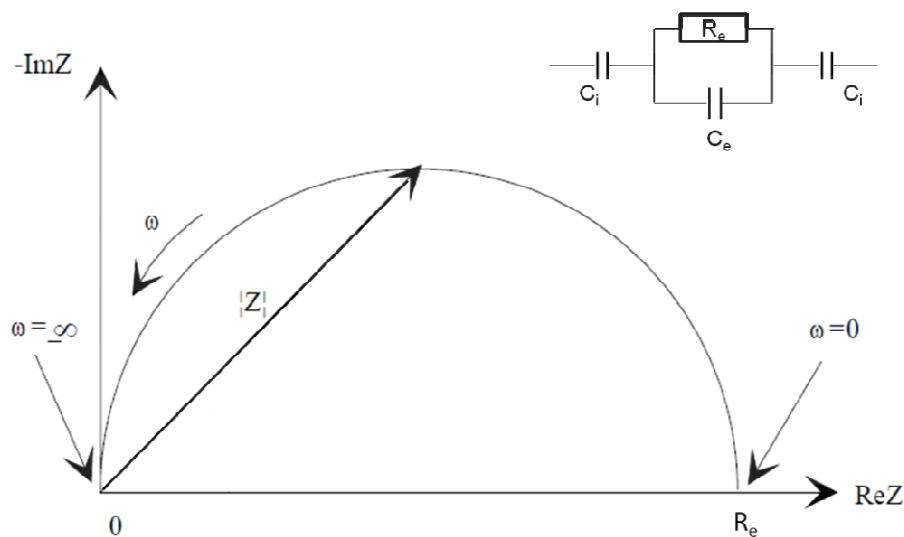


Figure VI.9 : Diagramme de Nyquist obtenu pour d'un circuit équivalent

R_e représente la résistance d'électrolyte et C_e est la polarisation des électrodes. Grâce à R_e , on peut calculer la conductivité de l'électrolyte par :

$$\sigma_e = \frac{e}{R_e S} \quad (\text{eq. VI.16})$$

VI. Techniques expérimentales

où e est l'épaisseur et S est la surface d'électrolyte.

Nous avons effectué les mesures de l'impédance avec un impédancemètre HP 41926LF, dans la gamme 5Hz-13MHz, couplé à un ordinateur pour le traitement des données.

Les mesures de conductivités sont effectuées dans une enceinte thermostatée, après avoir réalisé une stabilisation de température définie sur 2 heures, et elles sont réitérées sur une plage de température comprise entre -30°C et 60°C , en variant de 5°C en 5°C .

VI.5.2 Cellules de conductivité

La conductivité des solutions liquides est mesurée avec une cellule qui est constituée de deux électrodes en platine (Figure VI.10).



Pour les cellules de conductivité pour l'électrolyte liquide, les constantes des cellules (e/S) ont été déterminées à l'aide d'une solution étalon de KCl dont la conductivité est prédéfinie ($12,88 \text{ mS/cm}$ à 25°C pour $0,1\text{M}$ de KCl).

Les conductivités des membranes ont été déterminées au moyen de piles boutons (Figure VI.11). Nous avons coupé des membranes de 2mm de diamètre et séché sous-vide à 120°C pendant 48 heures. Après séchage les membranes sont stockées en boîte à gants sous argon. Avant préparation des piles boutons, les membranes ont été immergées dans leurs électrolytes liquides pendant 45 minutes ensuite les piles boutons ont été montées.

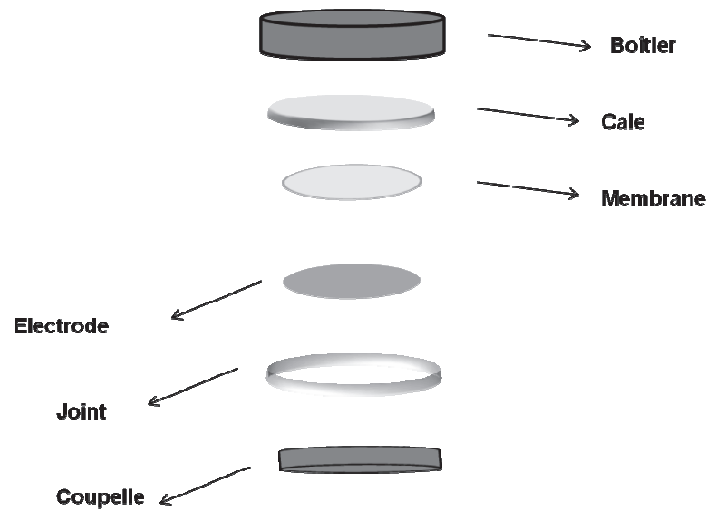


Figure VI.11 : Schéma d'une pile bouton utilisée pour les mesures de conductivités

Références

- [1] M. Kono, E. Hayashi, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1521, 1998.
- [2] J. H. Cao, B. K. Zhu and Y. Y. Xu, *J. Memb. Sci.*, **281**, 446, 2006.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse a eu pour principal objectif d'utiliser des polymères à base de PVdF pour l'élaboration de séparateurs macroporeux destinés aux supercondensateurs.

Dans le cadre de cette étude, nous avons tout d'abord caractérisé les membranes commerciales : Le Celgard[®], la cellulose et le Millipore[®] à des fins d'étalonnage (benchmarking). Leurs morphologies et performances électrochimiques ont été étudiées. Dans cette étude, nous avons montré que la méthode de préparation des membranes joue un rôle important sur les propriétés mécaniques. Par exemple la voie extrusion conduit à une asymétrie de tenue mécanique (cas pour le Celgard[®]) qui n'est pas observée pour des membranes préparées par inversion de phase (cas pour le Millipore[®]). Nous avons pu démontrer que la porosité ouverte globale, la taille des pores et leur interconnectivité ont une influence directe sur la conductivité.

Tenant en compte les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des membranes commerciales, les membranes à base de PVdF (séparateurs macroporeux) ont été élaborées. Ces membranes sont plus polaires que les membranes Celgard[®] et présentent une meilleure mouillabilité par les électrolytes liquides organiques. Nous avons également caractérisé les différentes interactions entre polymère/sel/solvant et leur influence sur les propriétés mécaniques et électrochimiques. Bien qu'une porosité élevée (80%) ait conduit à une faible tenue mécanique (56 MPa à 25°C), nous avons obtenu une très bonne conductivité (18mS/cm à 25°C) avec la membrane macroporeuse de PVdF.

Nous avons exploré plusieurs voies pour renforcer la tenue mécanique des séparateurs en PVdF sans altérer la conductivité des séparateurs imprégnés par les électrolytes.

La première voie a été la préparation de membranes composites macroporeuses. Dans un premier temps, nous avons élaboré les membranes avec des matériaux renfort tissés comme PET et PA. Une nette amélioration de la tenue mécanique, jusqu'à 750 MPa (PVdF/PET), a été obtenue. Les membranes composites ont également montré une bonne affinité avec les électrolytes utilisées (1 M TEABF₄ dans l'AN ou PC) et des conductivités supérieures à 10 mS/cm (conductivité de la membrane cellulose commerciale) ont été obtenues pour tous les membranes composites.

Conclusions générale

La seconde voie a consisté à réticuler les membranes PVdF macroporeuses par irradiation γ sous deux doses d'irradiations différentes (X et 2X). En absence d'agent de réticulation, les membranes PVdF n'ont pas été réticulées. En revanche, en présence d'agents de réticulation (TAIC ou MOP) nous avons obtenu la réticulation des membranes ce qui a permis d'augmenter la tenue mécanique (jusqu'à 280MPa à 25°C). Nous avons montré que le taux de réticulation augmente avec le taux d'agent de réticulation. Par contre, la dose d'irradiation est un paramètre important. Si celle-ci est élevée (dépendant de la nature du polymère à réticuler) des défauts (coupures de chaîne) peuvent se créer, altérant la tenue mécanique de la membrane qui devient cassante. Pour nos membranes à base de PVdF (avec ou sans agent de réticulation) la dose de X Gy est la dose optimale pour obtenir des membranes ayant de bonnes propriétés mécaniques.

Les approches composite comme d'irradiation sont toutes deux prometteuses et ouvrent la voie à de futurs développements tant en Recherche qu'en R&D.

L'ensemble de ces résultats a permis de montrer que des séparateurs macroporeux en PVdF peuvent constituer de nouveaux matériaux pour les supercondensateurs et, au-delà pour les batteries au lithium. Après imprégnation de ces séparateurs par les électrolytes usuels, des conductivités supérieures à celles de leurs homologues commerciaux sont obtenues, tout en conservant des tenues mécaniques compatibles avec une utilisation en film mince. Le coût relativement élevé du PVdF par rapport à la cellulose peut pénaliser ces nouveaux séparateurs si des avantages tels que la tenue thermomécanique du séparateur, son hydrophobie, les niveaux de conductivités ne sont pas réunis.